CHEMICAL LIBRARY
JUL 10 1924

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

---

109. BAND, 5./6. HEFT

MIT 29 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1924

Ausgegeben am 24. Mai 1924

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Paul Grossmann, Über die Tautomerie des Acetessigesters und des Acetylacetons. Die Absorptionsspektren dieser und verwandter Verbindungen. (Mit 13 Figuren im Text) 305

Oscar Collenberg, Über die Oxydationspotentiale der Molybdän- und Wolfram-Oktocyanide 353

L. Gurwitsch, Über die Aktivität der Oberflächenschicht von Flüssigkeiten. (Mit 1 Figur im Text) 375

Robert Wintgen und *Hans Löwenthal*, Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen. III. Mitteilung: Kolloides Chromoxyd. (Mit 2 Figuren im Text) 378

Robert Wintgen und *Hans Löwenthal*, Zum Mechanismus der gegenseitigen Fällung von Kolloiden 391

Ernst Cohen und *H. R. Bruins*, Die potentiometrische Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Quecksilber. (Mit 5 Figuren im Text). . . 397

Ernst Cohen und *H. R. Bruins*, Piezochemische Studien XXV. Der Einfluss des Druckes auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Quecksilber. (Mit 1 Figur im Text) 422

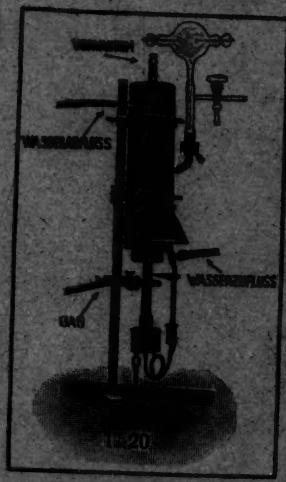
Manne Siegbahn, Einige Bemerkungen zur Arbeit: „Röntgenographisch-chemische Untersuchungen" von Hugo Stintzing 431

Ferd. Scheminzky, Ein neues Induktorium für Leitfähigkeitsbestimmungen für Anschluss an Gleichstromnetze. (Mit 2 Figuren im Text) 435

Ernst Krueger, Versuche zur Kenntnis der Doppelbrechung in strömenden Flüssigkeiten. (Mit 4 Figuren im Text). 438

Pfeiffer

Neue Quecksilber-Dampfstrahlpumpe



Ganz aus **Stahl** – D. R. P. angemeldet

Saugleistung:

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sekunden** vom Vorvakuum ab.

Vgl. Technische Physik, 1922, Heft 12; Physikalische Zeitschrift, 1922, pag. 463.

*

Hochvakuum-Pumpen D. R. P.

Vakua bis 1/1 000 000 mm Hg,
Saugleistung bis 60 cbm pro Stunde.

*

Liste No. 58 verlangen.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 14

Über die Tautomerie des Acetessigesters und des Acetylacetons.

Die Absorptionsspektren dieser und verwandter Verbindungen.

Von

Paul Grossmann.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 24.)

Einleitung.

Durch die ausgezeichneten Arbeiten von K. H. Meyer[1]) und Knorr, Rothe und Averbeck[2]) über den Acetessigester und verwandte Verbindungen ist über die Hauptfragen der Keto-Enoltautomerie Klarheit geschaffen worden. Wir haben es demnach bei allen flüssigen Systemen von Tautomeren, seien es Lösungen oder Schmelzflüsse, mit allelotropen Gemischen (mit Gemischen zweier labiler desmotroper Verbindungen im dynamischen Gleichgewicht) zu tun. Ebenso haben wir in Dampfform ein dynamisches Gleichgewicht der beiden desmotropen Formen, während im festen, kristallisierten Zustand gewöhnlich nur eine Form, jedenfalls aber kein dynamisches Gleichgewicht vorhanden ist.

K. H. Meyer und Knorr gelang es in den oben genannten Arbeiten, die Mengenverhältnisse der beiden Desmotropen auf ganz verschiedene Weise genau zu bestimmen. Sie konnten ferner den Einfluss des Lösungsmittels, der Konzentration und der Temperatur auf den Enolgehalt untersuchen, sowie die Umlagerungsgeschwindigkeit der

[1]) Ann. d. Chemie **380**, 212 (1911); Ber. **44**, 2720; **45**, 2852; **47**, 837; **53**, 1410; **54**, 579 (1921).

[2]) Ber. **44**, 1147 (1911).

beiden Desmotropen und die katalytische Wirkung von Verunreinigungen bestimmen.

Die Arbeiten von W. Hieber[1]) und Scheiber[2]) und Herold bilden eine wertvolle Bestätigung und Ergänzung der eben genannten Arbeiten.

Auch die Absorptionsspektren von Acetessigester und Acetylaceton wurden schon öfter untersucht. Bis jetzt waren aber noch keine quantitativen Absorptionsmessungen gemacht worden. Ebenso erstreckten sich die bisherigen Messungen nicht weit genug ins Gebiet der kurzwelligen ultravioletten Strahlen. Wie wir zeigen werden, haben unsere quantitativen Absorptionsmessungen daher zu ganz neuen Ergebnissen geführt.

Ebenso war das Gebiet der alkalischen Lösungen noch nicht aufgeklärt. Es ist uns gelungen, die alkalischen Lösungen durch eine kleine Modifikation der Bromtitrationsmethode von K. H. Meyer, welche neben der Absorptionsmethode fast ausschliesslich angewandt worden ist und sich vorzüglich bewährt hat, genau zu titrieren. Diese Untersuchungen haben denn auch zu ganz unerwarteten Ergebnissen geführt. Desgleichen die Verfolgung der Änderung der ultravioletten Absorption und des Enolgehaltes bei der Verseifung des Acetessigesters, indem die Enolisation des acetessigsauren Natriums ganz von derjenigen des Acetessigesters verschieden ist.

Die eingehende Untersuchung der Verseifung führte zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

Endlich wurde noch die zersetzende Wirkung ultravioletter Strahlen auf wässerige Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton untersucht.

Bei allen Untersuchungen wurden die Bromtitrationsmethode und die Absorptionsmethode nebeneinander angewandt. Sie haben sehr gut übereinstimmende Resultate gegeben.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Victor Henri, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für die stete Anregung und Unterstützung bei der Bearbeitung dieses Themas. Ebenso bin ich den Assistenten, Herrn Dr. Klingstedt, Herrn Dr. Castille und Herrn Dr. Kuhn für ihre wertvollen Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

---

[1]) Ber. **54**, 902 (1921)

[2]) Ann. d. Chemie **405**, 295 (1914).

I. Enolgehalt in verschiedenen Lösungsmitteln.

Angewandte Methoden.

Nachdem die Titrationsmethoden von K. H. Meyer und W. Hieber übereinstimmende Werte für den Acetessigester geliefert haben, ist es ausser Zweifel, dass die Bromtitration für Acetessigester richtige Werte liefert. Sie wurde denn auch fast ausschliesslich bei diesen titrimetrischen Untersuchungen angewandt, welche in erster Linie zur Kontrolle früherer Arbeiten und zum Vergleich mit den Absorptionsspektren dienen. Auch mit der Komplexmethode wurden einige Versuche an reinem Acetessigester ausgeführt, und die erhaltenen Werte stimmen gut mit denjenigen der Bromtitration überein. Obschon also im Grunde die früheren Arbeiten bestätigt werden können, mag doch noch einiges aus den Versuchen hervorgehoben werden, bevor wir uns den weiteren Untersuchungen zuwenden.

Bei diesen Untersuchungen wurde Kahlbaumscher Acetessigester verwendet, welcher im Vakuum fraktioniert wurde. Ein Drittel wurde als Vorlauf, ein Viertel als Nachlauf verworfen. Die mittlere Fraktion wurde viermal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann noch dreimal im Vakuum fraktioniert, und zwar in einem Jenakolben mit hohem Aufsatz und Glasstöpselverschluss. Bei den beiden letzten Destillationen wurde keine Kapillare verwendet. Die Erwärmung wurde durch Wasser von 84° besorgt. Der Ester destillierte bei 11 mm und 69° sehr langsam und konstant über, ohne zu stossen.

Die Lösungsmittel wurden, sofern nichts besonderes angegeben ist, durch Destillation gereinigt. Die optisch reinen Lösungsmittel wurden gereinigt, wie dies bei der Besprechung der Absorptionsspektren beschrieben werden wird. Sie absorbieren also, sofern sie keine Eigenabsorption besitzen, keine ultravioletten Strahlen.

Lösungen von Acetessigester in Hexan wurden bis zu Konzentrationen von $^1/_{600}$ norm. untersucht, und der Enolgehalt war auch hier noch von der Konzentration abhängig:

	% Enol		% Enol
0·1017%ige Lösung in Hexan ($^1/_{100}$ norm.)	61·61 61·65 60·38	0·0245%ige Lösung in Hexan ($^1/_{600}$ norm.)	64·34 61·94 64·03 63·87

Der Titer der verwendeten Thiosulfatlösung betrug 0·002884 g. Die $^1/_{100}$ norm. Hexanlösung stand 3 Tage, die $^1/_{600}$ norm. stand 6 Tage

zur Einstellung des Gleichgewichtes bei Zimmertemperatur. Man sieht aus obigem, bis zu welch grossen Verdünnungen der Enolgehalt mit der Konzentration variiert. Diese Änderung des Enolgehaltes mit der Inkonstanz des Lösungsmittels zu erklären ist nicht möglich, da die Menge des Esters nur $^1/_{6000}$ der Hexanmenge ausmacht. Die gleichen Schwierigkeiten ergeben sich bei der Erklärung durch die Bildung von Solvaten. Auch zeigt die Hexanlösung die grössten Differenzen im Enolgehalt, während doch gerade bei diesem gesättigsten Lösungsmittel die Bildung von Solvaten am geringsten sein müsste.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit. Katalytische Einflüsse.

Was nun die Umlagerungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln anbelangt, so kann hier die Beobachtung K. H. Meyers bestätigt werden, dass sie in nichtdissoziierenden Medien enorm von Katalysatoren bzw. katalytisch wirkenden Verunreinigungen abhängig ist.

Es wurden z. B. die Konstanten der Enolisierung (K') und Ketisierung (K'') von einer $^1/_5$ norm. Lösung von Acetessigester in optisch reinem Hexan zweimal nacheinander in demselben Glasgefäss bei 25° bestimmt:

Hexanlösung (optisch reines Hexan). Temperatur 25°.

1		2	
Zeit	% Enol	Zeit	% Enol
3 Min.	13·85	3 Min.	10·7
15 Std.	49·15	10 „	15·0
30 „	50·75	30 „	35·0
60 „	50·45	60 „	45·7
		210 „	49·7

Aus den Gleichungen

$$K' + K'' = \frac{1}{t'' - t'} \cdot \frac{E - x'}{E - x''}$$

und

$$K = \frac{K''}{K'} = \frac{E}{100 \cdot E}$$

berechnet man K' und K'', wobei K' und K'' die Konstanten der Enolisierung und Ketisierung, E den Enolgehalt im Gleichgewichtszustande und x' und x'' den Enolgehalt zur Zeit t' und t'' bedeuten. Da in der Hexanlösung im Gleichgewichtszustande 50% Enol vorhanden sind, wird $E = 100 - E$ und $K'' = K'$. Im ersten Falle berechnet sich $K' = K'' = 0{\cdot}148$. Im zweiten Falle berechnet sich $K' = K'' = 0{\cdot}00905$.

Auch bei Äther lassen sich enorme Differenzen in den Konstanten beobachten:

Lösung in absolutem Äther. Temperatur 20°.

1		2	
Zeit	% Enol	Zeit	% Enol
2 Min.	13·2	3 Min.	29·5
3 Std.	14·8	3 Std.	30·1
45 „	21·5	48 „	29·5
96 „	30·6		
120 „	31·6		

Im ersten Falle wurde absoluter Äther von Kahlbaum verwendet, welcher nochmals getrocknet und destilliert worden war. Im zweiten Falle wurde der Kahlbaumsche Äther direkt verwendet und das Gleichgewicht war nach 3 Minuten schon erreicht. K' und K'' berechnen sich im ersten Falle zu:

$$K' = 0{\cdot}0067,\ K'' = 0{\cdot}00288,$$

im zweiten Falle zu:

$$K' = 0{\cdot}885,\quad K'' = 0{\cdot}370.$$

Es ist wohl denkbar, dass diese enorme Differenz in der Umlagerungsgeschwindigkeit durch Spuren von Alkali, welche bei der Destillation über Natrium mitgerissen werden können, verursacht wird.

Die regelmässigste und rascheste Gleichgewichtseinstellung hat man in Alkoholen. Das Gleichgewicht ist hier innerhalb 1 bis 2 Stunden erreicht.

Lösung in optisch reinem Äthylalkohol. Temperatur 25°		Alkoholische Lösung (optisch reiner Alkohol). Temperatur 0°	
Zeit	% Enol	Zeit	% Enol
3 Min.	8·6	3 Min.	8·5
10 „	9·85	1 Std.	11·4
30 „	10·4	2 „	12·5
60 „	10·8	3 „	12·9

Weitere Beispiele für die regelmässige Gleichgewichtseinstellung in Alkoholen werden wir noch bei der Besprechung des Einflusses der Temperatur kennen lernen. Trotzdem muss man auch in Alkohol katalytische Einflüsse annehmen, was folgender Versuch beweist:

Sowohl Acetessigester wie auch absoluter, optisch reiner Alkohol wurden in Quarzgefässen destilliert und hierauf in Quarzkolben die Lösung bereitet. Diese kam nur unmittelbar vor der Titration mit der Bürette in Berührung und war so den katalytischen Einflüssen des Glases entzogen.

Optisch reiner Alkohol (in Quarzgefässen).

Zeit	Temperatur	% Enol
3 Std.	auf 25°	10·9
75 Min.	„ 0°	11·14
210 „	„ 0°	11·42
19 Std.	„ 0°	12·73
8 „	„ 25°	10·9

Obige Tabelle gibt nun die Gleichgewichtseinstellung der Lösung bei 0°, nachdem das Gleichgewicht bei 25° bereits erreicht war. Wird die Lösung wieder auf 25° gebracht, so sinkt auch der Enolgehalt wieder auf den ursprünglichen Wert. Die Konstanten berechnen sich bei der Lösung in Quarzgefässen zu:

$$K' = 0{\cdot}00198, \quad K'' = 0{\cdot}000288 \text{ bei } 0°,$$

in Glasgefässen zu:

$$K' = 0{\cdot}0158, \quad K'' = 0{\cdot}00236 \text{ bei } 0°.$$

Die katalytischen Einflüsse sind auch in Alkohol beträchtlich, sind doch die Konstanten in Glas 10 mal grösser als in Quarz.

Einfluss der Temperatur.

Weiterhin wurde der Einfluss der Temperatur untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass sich das Gleichgewicht des Acetessigesters in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol schon innerhalb 1 bis 2 Stunden vollständig einstellt und dabei der Enolgehalt mit steigender Temperatur beträchtlich abnimmt. Dagegen waren in Chloroform, Äther, Benzol und Hexan in dieser kurzen Zeit gar keine Änderungen des Enolgehaltes nachweisbar. Als nun aber diese Lösungen 24 bis 48 Stunden auf der betreffenden Temperatur gehalten wurden, zeigten sich auch da deutliche Änderungen des Enolgehaltes.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch beim Acetylaceton gemacht. Das verwendete Acetylaceton war von de Haën in Seelze bezogen worden. Es wurde in derselben Weise gereinigt wie Acetessigester. Zum Schluss wurde es aber in Quarzgefässen destilliert. Es ging bei 13 mm und 37° konstant über. Hierauf wurde es in den Quarzgefässen

ausgefroren und konnte in denselben ohne die geringste Gelbfärbung aufbewahrt werden.

Bei Acetylaceton gelang es nach 48stündigem Stehen nicht, einen deutlichen Temperatureinfluss in Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroformlösung nachzuweisen, während sich das Gleichgewicht in Wasser und Alkoholen mit der Temperatur rasch verschiebt und nach 2 Stunden wieder erreicht ist. Während aber beim Acetessigester der Temperatureinfluss beim Amylalkohol am bedeutendsten, beim Methylalkohol am geringsten ist, verhält sich das Acetylaceton gerade umgekehrt:

Acetessigester $^1/_5$norm. in	% Enol		Q in cal.
	0°	25°	
Methylalkohol	7·1	5·9	1340
Äthylalkohol	13	10·5	1630
Amylalkohol	21·2	16·6	1930
Äther	34	29·5	1060
Hexan	60	54	1600
Tetrachlorkohlenstoff .	38·5	34·5	1360

Acetylaceton $^1/_{10}$norm. in	% Enol		Q in cal.
	0°	25°	
Methylalkohol	69·4	64·4	1480
Äthylalkohol	73	70	1040
Amylalkohol	77	76	450
Wasser	19	17	890

Unter Q sind die Umwandlungswärmen pro Grammolekül eingetragen, welche nach der van't Hoffschen Gleichung:

$$Q = 1{\cdot}985 \frac{T' T''}{T'' - T'} \ln \frac{K''}{K'}$$

berechnet wurden, wobei K' und K'' die Quotienten aus der Enolkonzentration und Ketonkonzentration bei den entsprechenden Temperaturen darstellen. Vergleichen wir nun diese Resultate mit denjenigen K. H. Meyers, so finden wir in verschiedenen Punkten gute Übereinstimmung, so besonders, was den Enolgehalt des Acetessigesters in Äthylalkohol anbetrifft. In Hexanlösung wurden sowohl für Acetessigester wie für Acetylaceton kleinere Umwandlungswärmen erhalten, jedoch stimmen die Beobachtungen darin überein,

dass der Temperatureinfluss bei einer Acetylacetonlösung in Hexan abnorm klein ist. Wie schon bemerkt, gelang es weder in Hexan- noch in Tetrachlorkohlenstoff- und Chloroformlösung einen merklichen Temperatureinfluss nachzuweisen, trotz 48stündigem Stehen bei der betreffenden Temperatur. Zusammenfassend kann man also sagen, dass eine Temperaturerhöhung eine Verminderung des Enolgehaltes zur Folge hat. Die Verhältnisse liegen aber nicht so einfach, dass jedem Lösungsmittel für die verschiedenen Substanzen ungefähr dieselbe Umwandlungswärme entspricht. Diese ist für die Acetylacetonlösungen allgemein geringer, beim Acetessigester für verschiedene Lösungen gleich gross, aber Gesetzmässigkeiten lassen sich nicht sicher erkennen.

Enolgehalt in Gemischen von Lösungsmitteln.

Schliesslich wurde noch der Enolgehalt des Acetessigesters in Gemischen von Lösungsmitteln untersucht. Zum Teil ändert sich der Enolgehalt linear, zum Teil nähert er sich allmählich dem Enolgehalt der einen reinen Lösung. Bei der Mischung von Chloroform und Alkohol erreicht der Enolgehalt sogar ganz deutlich ein Minimum, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist.

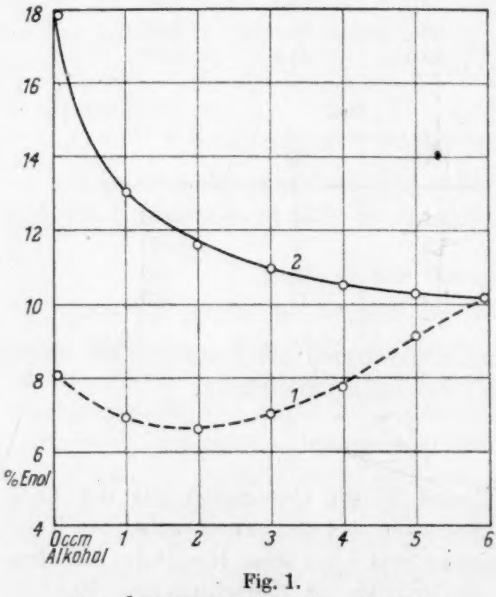


Fig. 1.
1 = Äthylalkohol-Chloroform-Mischung.
2 = Äthylalkohol-Benzol-Mischung.

Die Lösungen wurden in der Weise bereitet, dass 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ccm von $^1/_5$ norm. alkoholischer Lösung mit 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0 ccm $^1/_5$ norm. Chloroform- bzw. $^1/_5$ norm. Benzollösung gemischt wurden. Nach 24stündigem Stehen bei 20° wurden die 6 ccm der Mischung titriert. In Fig. 1 sind die ccm Alkohol als Abszisse aufgetragen, wobei man sich die angegebenen ccm alkoholische Lösung mit soviel Chloroform- bzw. Benzollösung versetzt denken muss, dass wir im

ganzen 6 ccm Mischung haben. Der Enolgehalt ist in Prozenten als Ordinate aufgetragen. In Fig. 2 sind die ccm $^1/_5$ norm. Hexanlösung als Abszisse aufgetragen, welche man sich durch Tetrachlorkohlenstoff, Benzol- oder Alkohollösung auf 6 ccm ergänzt denken muss. Bei den Mischungen Hexan—Alkohol und Benzol—Alkohol sinkt der Enolgehalt anfangs sehr rasch, um sich dann allmählich dem Enolgehalt der reinen alkoholischen Lösung zu nähern, während er bei den Mischungen ohne Alkohol sich regelmässig, fast linear ändert. Ähnlich wie in Hexan—Alkohol verläuft die Kurve in Tetrachlorkohlenstoff — Alkohol und Benzol — Alkohol, während sie in Äther—Benzol und Hexan—Äther linear verläuft. Interessant ist vor allem der Verlauf der Kurve in der Alkohol—Chloroformmischung. Die Änderungen liegen ausserhalb der Fehlergrenzen, was aus der guten Übereinstimmung zweier Versuche hervorgeht.

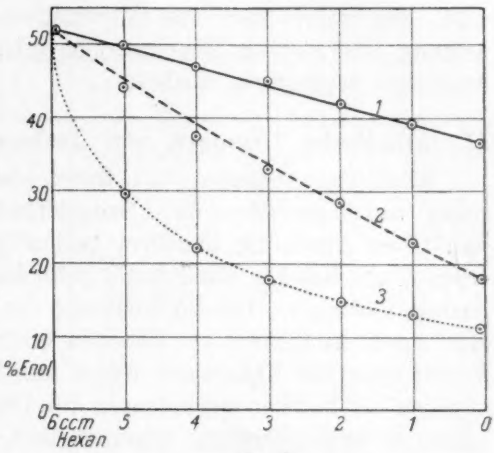


Fig. 2.
1 = Hexan-Tetrachlorkohlenstoff.
2 = Hexan-Benzol.
3 = Hexan-Äthylalkohol.

Temperatur 20°, 24 Stunden gestanden.

Erster Versuch.			Zweiter Versuch.		
$^1/_5$ norm. alkoholische Lösung in ccm	$^1/_5$ norm. Chloroformlösung in ccm	% Enol	$^1/_5$ norm. alkoholische Lösung in ccm	$^1/_5$ norm. Chloroformlösung in ccm	% Enol
0	6	8·12	0	6	8·12
1	5	7·00	1	5	6·87
2	4	6·83	2	4	6·66
3	3	7·06	3	3	7·04
4	2	7·83	4	2	7·75
5	1	9·00	5	1	9·16
6	0	10·02	6	0	10·02

Das Verhalten der Alkohol—Chloroformmischung ist wohl nicht leicht zu erklären. Aus den übrigen Mischungen müssen wir aber

schliessen, dass der Alkohol einen stärkeren Einfluss auf die Gleichgewichtseinstellung ausübt als die anderen Lösungsmittel. Das kommt wohl daher, dass die Umlagerungsgeschwindigkeiten in Alkohol grösser sind. Wir haben hier eine Übereinstimmung mit der früheren Beobachtung, dass sich das Gleichgewicht in alkoholischer Lösung besonders rasch und regelmässig einstellt.

II. Alkalische Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton.

Alkalische Lösungen von Ketoenolen wurden schon viel untersucht, wobei besonders die Absorptionsmethode gute Dienste geleistet hat. Dass Alkali die Enolform begünstigt, wurde allgemein nachgewiesen, und Hand in Hand damit geht die starke Absorption der alkalischen Lösungen. Die Begünstigung der Enolform durch Alkali lässt sich durch die Bildung von Enolaten erklären, und die Aufklärung der Verhältnisse bei Ketoenolen führte zur Entscheidung über die Konstitution der Natriumverbindungen von Desmotropen insofern, als denselben sicher die Enolform zugrunde liegt. Wieviel Enol aber in einer alkalischen Lösung vorhanden ist, wurde bisher nicht festgestellt. K. H. Meyer hat zwar alkalische Lösungen von Acetessigester titriert, indem er die stark gekühlten Lösungen von Acetessigester in Alkali ansäuerte und sofort titrierte. Dabei gelang es aber nicht, mehr als 55% Enol nachzuweisen, da sich das in Freiheit gesetzte Enol sehr rasch ketisierte. Hingegen gelang es Knorr, aus dem Natracetessigester bei — 78° die reine Enolform darzustellen.

Wir haben die alkalischen Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton systematisch untersucht, und zwar sowohl titrimetrisch wie in bezug auf Leitfähigkeit und Absorption ultravioletter Strahlen. Dann wurde die Verseifung der beiden Körper verfolgt, indem alle drei Methoden nebeneinander angewandt wurden. Bei der Titration der alkalischen Lösungen musste die Ketisierung des vorhandenen Enols beim Ansäuren vermieden werden. Daher wurde die alkalische Lösung nicht erst angesäuert und dann mit Brom versetzt, sondern es wurde direkt eine gekühlte saure Bromlösung zugesetzt, welche die drei- bis vierfache Menge der zur Neutralisation notwendigen Salzsäure enthielt. Das überschüssige Brom wurde sofort durch salzsaures Anilin entfernt. Weiter wurde die Titration ausgeführt wie anfangs beschrieben wurde.

1. Auf diese Weise gelang es leicht nachzuweisen, dass in überschüssigem Alkali tatsächlich 100% Enol vorhanden sind. Am besten gelingt es, wenn nicht reiner Ester in konzentrierter Lauge

aufgelöst wird, sondern wenn man verdünnte Lösungen mischt und sofort titriert. Dasselbe gilt für Acetylaceton. 100% Enol sind aber erst bei fünffachem Überschuss an Lauge vorhanden, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Acetessigester	*NaOH*	% Enol	Acetylaceton	*NaOH*	% Enol
1/10 norm.	1/100 norm.	8·2	1/100 norm.	1/1000 norm.	18·4
1/10 „	1/50 „	16·5	1/100 „	1/500 „	22·7
1/10 „	1/20 „	33·4	1/100 „	1/200 „	47
1/10 „	1/10 „	65	1/100 „	1/100 „	87·5
1/20 „	1/10 „	80	1/100 „	1/50 „	93
1/50 „	1/10 „	100	1/100 „	1/20 „	101
1/100 „	1/10 „	101	1/10 „	1/50 „	22
			1/10 „	1/20 „	47·5
			1/10 „	1/10 „	87

2. Durch die Absorptionsmessung wird dieses Resultat bestätigt, indem das Beersche Gesetz für Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton nur für Lösungen in überschüssigem Alkali gilt (siehe Fig. 9 und 10).

3. Auch die Leitfähigkeitsmessungen stehen mit diesen Beobachtungen im Einklang: Hundertstel normale Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton enthielten zugleich variierende Konzentrationen von Natronlauge. Von diesen Lösungen wurde gleich nach der Bereitung die Leitfähigkeit gemessen, ebenso von Natronlaugelösungen derselben Konzentrationen. Die Leitfähigkeiten, welche untenstehender Tabelle entnommen sind, wurden in Fig. 3 als Ordinaten, die Natronlaugekonzentrationen als Abszissen aufgetragen.

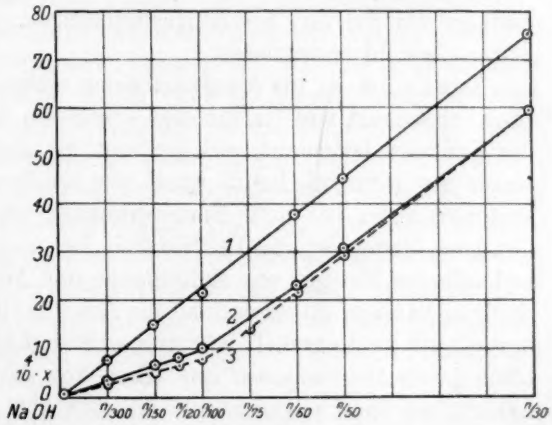


Fig. 3.

1 = *NaOH* allein.
2 = *NaOH* + Acetessigester $n/100$.
3 = *NaOH* + Acetylaceton $n/100$.

Acetessigester	*NaOH*	$10^4 \cdot x$	Acetylaceton	*NaOH*	$10^4 \cdot x$	$10^4 \cdot x$ *NaOH* allein
0	0	0·0307	0	0	0·035	—
$^1/_{100}$ norm.	0	0·065	$^1/_{100}$ norm.	0	0·573	—
$^1/_{100}$ „	$^1/_{300}$ norm.	2·97	$^1/_{100}$ „	$^1/_{300}$ norm.	2·77	7·15
$^1/_{100}$ „	$^1/_{150}$ „	6·67	$^1/_{100}$ „	$^1/_{150}$ „	5·26	14·8
$^1/_{100}$ „	$^1/_{120}$ „	8·07	$^1/_{100}$ „	$^1/_{120}$ „	6·62	—
$^1/_{100}$ „	$^1/_{100}$ „	10	$^1/_{100}$ „	$^1/_{100}$ „	8·03	21·6
$^1/_{100}$ „	$^1/_{60}$ „	23·1	$^1/_{100}$ „	$^1/_{60}$ „	22·3	37·8
$^1/_{100}$ „	$^1/_{50}$ „	30·3	$^1/_{100}$ „	$^1/_{50}$ „	29·7	45
$^1/_{100}$ „	$^1/_{30}$ „	59·5	$^1/_{100}$ „	$^1/_{30}$ „	59·2	75·7

Bei den reinen Natronlaugelösungen steigt die Leitfähigkeit linear mit den Konzentrationen der Natronlauge. Dasselbe ist anfangs der Fall bei den alkalischen Enollösungen, nur ist hier die Leitfähigkeit bedeutend geringer. Wo die Natronlauge und der Acetessigester bzw. das Acetylaceton in äquivalenten Mengen vorhanden sind, wechselt die Kurve ihre Richtung, um allmählich parallel mit der Natronlaugekurve weiter zu gehen. Bei den Acetylacetonlösungen ist die Leitfähigkeit geringer als bei den Acetessigesterlösungen. Diese Erscheinungen erklären sich folgendermassen:

Das Enolat ist als Alkalisalz einer einbasischen Säure fast ebenso stark dissoziiert wie Natronlauge, hingegen wird die Geschwindigkeit des Enolions bedeutend geringer sein als diejenige des Hydroxylions. Daher die geringere Leitfähigkeit der Enollösungen. Bei den Acetylacetonlösungen ist mehr Enol vorhanden als bei den Acetessigesterlösungen, daher ist die Leitfähigkeit bei den ersteren geringer. Bei äquivalenten Mengen von Natronlauge und Acetylaceton sind fast 90% Enol vorhanden, daher verläuft die Acetylacetonkurve der Natronlaugekurve sehr bald parallel, während sich die Leitfähigkeit der alkalischen Lösung von Acetessigester nur allmählich derjenigen von Acetylaceton nähert, um dann wirklich mit ihr identisch zu werden, wenn 100% Enol vorhanden sind.

III. Verseifung von Acetessigester.

Nachdem wir den Anfangszustand der alkalischen Lösungen erörtert haben, wollen wir die Veränderungen bei der Verseifung untersuchen. Dabei haben wir die Abnahme der Alkalinität und des Enolgehaltes nebeneinander zu verfolgen. Die Abnahme der Alkalinität wird durch Titration mit Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator

verfolgt. Der Enolgehalt wurde in derselben Weise bestimmt wie oben beschrieben wurde.

Beim Erwärmen von Acetessigester mit verdünnten Alkalien vollzieht sich die Ketonspaltung, wobei Aceton, Kohlendioxyd und Alkohol entstehen. In der Kälte wird aber Acetessigester zu acetessigsaurem Natrium verseift. Dass diese Reaktion bei 25° quantitativ vor sich geht, wurde durch folgende Versuche festgestellt:

1. Acetessigester in überschüssigem Alkali gelöst, verbraucht stets eine äquivalente Menge Natronlauge innerhalb 24 Stunden, worauf der Titer der Natronlauge konstant bleibt. Titriert man aber bei Siedehitze, so zersetzt sich die Acetessigsäure, die entstehende Kohlensäure entweicht, und das Phenolphtalein wird wieder rot.

Man kann auf diese Weise durch beständiges Neutralisieren und Kochen der Lösung den ursprünglich vorhandenen Titer der Natronlauge wieder nachweisen. Dass in der Kälte innerhalb 24 Stunden keine merkliche Menge Kohlensäure entsteht, kann durch Versetzen der Lösung mit Bariumhydroxyd nachgewiesen werden, wobei nur eine ganz leichte Trübung entsteht. Kocht man aber die Bariumhydroxydlösung, so fällt ein dichter Niederschlag von Bariumkarbonat aus.

2. Wie sich die Alkalinität und der Enolgehalt bei 25° und 35° ändern, ersieht man aus folgender Taballe. Es wurden je 10 ccm Lösung titriert. In der ersten Spalte sind die Anzahl ccm Salzsäure (Titer $^1/_{100}$ norm. = 0·0004251, Titer $^1/_{10}$ norm. stimmt genau) angegeben, welche zur Neutralisation der 10 ccm Lösung verbraucht wurden. In der zweiten Spalte sind die entsprechenden Mengen Thiosulfatlösung verzeichnet (Titer $^1/_{10}$ norm. = 0·025525, Titer $^1/_{100}$ norm. = 0·002885).

Unter % *NaOH* sind die Prozente Natronlauge verstanden, welche sich auf die im Ganzen zugesetzte Natronlaugemenge beziehen. Die Prozente Enol geben die, nach den entsprechenden Zeiten noch vorhandenen Enolmengen an und beziehen sich auf die Gesamtmenge des vorhandenen Esters.

Alle diese Versuche wurden mit kohlensäurefreiem Wasser und kohlensäurefreier Natronlauge ausgeführt. Die Alkalititration konnte daher in der Kälte mit Phenolphthalein vorgenommen werden. Die Lösungen wurden gleich nach dem Mischen in einen Thermostaten von 25° bzw. 35° gebracht. In den angegebenen Zeitabständen wurden je 10 ccm zur Enol- bzw. Alkalititration abpipettiert. Während die Alkalinität bestimmt wurde, stand die zur Bromtitration bestimmte Lösung ein bis zwei Minuten in einer Kältemischung von — 8° bis — 3°. Auf dieselbe Temperatur wurde die salzsaure Bromlösung gebracht.

Bei 25°.

Zeit in Viertelstd.	1/10 norm. *Ac*, 1/200 norm. *NaOH*				1/10 norm. *Ac*, 1/100 norm. *NaOH*			
	1/100 norm. *HCl*	1/100 norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	1/100 norm. *HCl*	1/100 norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
0	—	—	—	4·2	—	—	—	8·2
1	2·65	6·00	53·0	3·41	6·75	12·1	67·5	6·87
2	2·02	4·55	40·4	2·58	5·10	10·1	51·0	5·74
4	1·05	3·13	21·0	1·77	2·70	6·52	27·0	3·70
8	0·0	1·93	—	1·09	0·60	3·00	6·0	1·7
16	— 0·28	1·2	—	0·68	— 0·2	1·40	—	0·8
80	—	1·0	—	0·56	—	1·1	—	0·63

Zeit in Viertelstd.	1/10 norm. *Ac*, 1/50 norm. *NaOH*				1/10 norm. *Ac*, 1/20 norm. *NaOH*			
	1/10 norm. *HCl*	1/10 norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	1/10 norm. *HCl*	1/10 norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
0	—	—	—	16·5	—	—	—	33
1	1·42	2·60	71·4	13·5	3·6	5·2	72·5	27
2	1·08	2·05	54·3	10·6	2·80	4·40	56·3	22·9
4	0·65	1·33	32	7·1	1·52	3·02	30·6	15·7
8	0·18	0·58	9·06	3·01	0·49	1·41	9·8	7·32
16	0	0·18	—	0·93	—	—	—	—
100	—	0·11	—	0·57	—	0·10	—	0·52

Zeit in Viertelstd.	1/10 norm. *Ac*, 1/10 norm. *NaOH*				1/20 norm. *Ac*, 1/10 norm. *NaOH*			
	1/10 norm. *HCl*	1/10 norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	1/10 norm. *HCl*	1/10 norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
0	—	—	—	65	—	7·54	—	80
1	7·88	9·9	79	51	8·83	6·7	88·3	70
2	6·1	8·3	61	43	7·85	5·64	78·5	59
4	3·4	5·2	35	27	6·35	3·68	63·5	38
8	1·3	2·7	13	14	4·93	0·38	49·3	8·6
100	0·03	0·05	0·3	0·26	4·91	0·39	49·3	4·0

Zeit in Viertelstd.	1/50 norm. *Ac*, 1/10 norm. *NaOH*				1/100 norm. *Ac*, 1/10 norm. *NaOH*			
	1/10 norm. *HCl*	1/10 norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	1/10 norm. *HCl*	1/100 norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
0	—	3·85	—	100	—	18·2	—	101
2	9·0	2·85	90	74	9·4	12·7	94	72
4	8·5	1·06	85	27	8·9	5·6	89	32
100	9·7	0·18	79	4·68	—	1·0	—	5·7

Bei 35°.

Zeit in Viertelstd.	$^1/_{10}$ norm. *Ac*, $^1/_{50}$ norm. *NaOH*				$^1/_{50}$ norm. *Ac*, $^1/_{10}$ norm. *NaOH*			
	$^1/_{10}$ norm. *HCl*	$^1/_{10}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	$^1/_{10}$ norm. *HCl*	$^1/_{10}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
1	1·35	2·77	67·5	13·8	9·30	2·80	93	70
2	0·68	1·49	34	7·45	8·53	1·33	85	33
4	0·14	0·52	7	2·6	8·0	0·4	80	10
8	—	—	0·2	1·0	7·9	0·15	79	3·7

Zeit in Viertelstd.	$^1/_{10}$ norm. *Ac*, $^1/_{20}$ norm. *NaOH*				$^1/_{20}$ norm. *Ac*, $^1/_{10}$ norm. *NaOH*			
	$^1/_{10}$ norm. *HCl*	$^1/_{10}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	$^1/_{10}$ norm. *HCl*	$^1/_{10}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
1	4·6	6·9	92	34·5	9·6	7·4	96	74
2	2·07	3·60	41·4	18	6·45	2·75	64·5	27·5
4	0·38	1·05	7·6	6·2	5·15	0·7	51·5	7·0
6	0·05	0·67	1	3·3	5·0	0·37	50·0	3·7

Zeit in Viertelstd.	$^1/_{10}$ norm. *Ac*, $^1/_{10}$ norm. *NaOH*			
	$^1/_{10}$ norm. *HCl*	$^1/_{10}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
1	9·33	12·29	93·3	61·4
2	4·32	6·23	43·2	31·1
4	1·35	2·24	13·5	11·2
12	0·42	0·5	4·2	2·5

Darauf wurde in der bekannten Weise titriert. Bekanntlich reagiert Acetessigsäure mit Brom unter Bildung von Bromaceton und Kohlensäure. Diese Reaktion geht aber bei tiefen Temperaturen nicht merklich vor sich. Ausserdem wird durch Bromaceton kein Jod in Freiheit gesetzt, so dass die Enoltitration nicht gestört wird.

In erster Linie ist zu bemerken, dass auch bei grossem Überschuss an Ester keine der vorhandenen Natronlauge äquivalente Enolmenge entsteht. Hingegen besteht bei den Anfangswerten Proportionalität zwischen Enolgehalt und Natronlaugegehalt, wenn der Ester im Überschuss vorhanden ist. Greifen wir die Enolwerte nach 15 Minuten heraus, da die Anfangswerte etwas unsicher sind, so haben wir:

$$^1/_{200} : ^1/_{100} : ^1/_{50} = 1 : 2 : 4 \sim 3{\cdot}41 : 6{\cdot}87 : 13{\cdot}5.$$

Für die Lösung Ester $^1/_{10}$ norm. *NaOH* $^1/_{20}$ norm. gilt die Proportionalität schon nicht mehr. Verfolgen wir den Reaktionsverlauf weiter und zwar zunächst in den Lösungen, in welchen Ester im Überschuss vorhanden ist, so sehen wir, dass alle diese Lösungen nach 4—24 Stunden auf Phenolphthalein sauer reagieren, während der Enolgehalt in allen fast auf den Wasserwert zurückgeht. Es muss hier bemerkt werden, dass wässerige Lösungen von Acetessigester immer etwas sauer reagieren, dass sie aber bei Zimmertemperatur ihre Azidität nicht verändern, also nicht verseift werden.

3. Dieses Resultat, dass bei der Verseifung die Alkalinität und der Enolgehalt gleichzeitig stark abnehmen, war zu erwarten. Aber wie werden sich die Lösungen mit überschüssigem Alkali verhalten? Ist das acetessigsaure Natrium in überschüssiger Natronlauge ebenso stark enolisiert wie Acetessigester, oder enthält es kein Enol mehr? Aus der Tabelle sehen wir, dass der Enolgehalt auf einen geringen Betrag zurückgeht. Man könnte daraus schliessen, dass acetessigsaures Natrium nicht enolisiert sei. Betrachten wir aber die Endwerte genauer, so muss es auffallen, dass gerade in der Lösung, in welcher Ester und Natronlauge in äquivalenten Mengen vorhanden sind, der Enolgehalt auf den kleinsten Wert, auf 0·2% sinkt. Wo die doppelte Menge Natronlauge vorhanden ist, haben wir noch 4%, bei höheren Alkalikonzentrationen sogar 4·68 und 5·7% Enol. Überschuss von Alkali begünstigt also den Enolgehalt, zugleich muss aber in diesen Lösungen die Verseifung von Acetessigester am vollständigsten sein. Daher muss angenommen werden, dass acetessigsaures Natrium auch durch Alkali enolisiert wird, aber nur zu einem geringen Teil. Diese Annahme wurde durch weitere Versuche bestätigt.

Eine Lösung, welche einen fünffachen Überschuss an Natronlauge (Ester $^1/_{50}$ norm., *NaOH* $^1/_{10}$ norm.) enthielt, hatte nach 48 Stunden einen konstanten Enolgehalt von 4%. Auf Zusatz von normaler Natronlauge stieg der Enolgehalt wie folgt:

Endzustand	Zugesetzt 0·2 ccm $^1/_1$ norm. *NaOH* zu 10 ccm	Zugesetzt 2 ccm $^1/_1$ norm. *NaOH*
% Enol	% Enol	% Enol
4·23	5·17	7·18
4·0	6·13	7·31
4·1	—	—

Diese Beobachtungen sind aber unsicher, da bei der Einwirkung von einem so heftigen Reagens wie Brom auf eine so labile Verbindung wie Acetessigsäure unvorhergesehene Reaktionen eintreten können, welche beträchtliche Fehler verursachen würden.

4. Daher war es von grosser Wichtigkeit obige Bobachtungen durch die Absorptionsmethode bestätigt zu finden. Wir verfolgen auf Fig. 9 die Absorptionskurven für Acetessigester $^1/_{100}$ norm. und Natronlauge $^1/_{100}$ norm. bzw. $^1/_{10}$ norm. In Übereinstimmung mit unseren titrimetrischen Resultaten nimmt die starke Absorption, welche der Enolform zuzuschreiben ist, bei beiden Lösungen sehr stark ab. Sie bleibt aber immer grösser in der Lösung, welche noch überschüssige Natronlauge enthält, während doch in dieser Lösung die Verseifung vollständig sein muss. Säuert man diese Lösung an, so verschwindet das Maximum an jener Stelle, die für das Enolat charakteristisch ist. Wir haben also mit Hilfe der Absorptionsmethode, welche zur Untersuchung keine Veränderung des Systems erfordert und daher viel grössere Sicherheit für die Richtigkeit der Resultate bietet, die Ergebnisse der Bromtitration bestätigen können. Es ist dies sowohl für die Brauchbarkeit der Absorptionsmethode wie auch der Bromtitration ein gutes Zeichen.

Reaktionsmechanismus.

Nunmehr wollen wir dazu übergehen, den Reaktionsmechanismus zu untersuchen. Die Reaktion kann nicht monomolekular sein, da sowohl die Natronlauge wie der Ester die Konzentration ändern und die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der Natronlauge und des Esters proportional ist, wie man aus den Tabellen ersieht. Es scheint eine bimolekulare Reaktion vorzuliegen. Um dies nachzuprüfen, wurden die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit nach den Formeln für bimolekulare Reaktionen

$$k = \frac{1}{(a-b)\,t} \ln \frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a} \quad \text{bzw.} \quad k = \frac{x}{t\,(a-x)\,a}$$

berechnet, wobei erstere Formel für nicht äquivalente Mengen von Ester und Natronlauge, letztere nur für äquivalente Mengen anwendbar ist. Dabei bedeuten a und b die Konzentrationen von Acetessigester und Natronlauge zur Zeit $t = 0$, x bedeutet die Änderung der Konzentration während t Sekunden. Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten wurde als Anfangswert die Konzentration nach 15 Minuten genommen. Für die Reaktion bei 35° wurden die Werte

nach weiteren 15 Minuten verwendet. Bei 25° wurden die Konstanten aus den Konzentrationen nach 30 und 60 Minuten berechnet, wobei die Werte nach 15 Minuten immer als Anfangswerte genommen wurden. Sämtliche Konzentrationen sind aus der Titration der Natronlauge bestimmt. Dies ist für den Ester leicht möglich, da die verbrauchte Estermenge der verbrauchten Natronlaugemenge äquivalent ist. Die Konstanten sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt und wurden nach folgendem Beispiel berechnet (siehe Tabelle S. 318, Verseifung bei 25°).

$^1/_{10}$ norm. *Ac*, $^1/_{200}$ norm. *NaOH*. Konzentration *NaOH* =

$$b = 53\,\% \frac{n}{200} = \frac{0{\cdot}53}{200}.$$

Konzentration Ester nach 15 Minuten =

$$a = \frac{20}{200} - \frac{47}{100}\,\frac{1}{200} = \frac{19{\cdot}53}{200}.$$

Nach 60 Minuten:

$$a - x = \frac{20}{200} - \frac{0{\cdot}79}{200} = \frac{19{\cdot}21}{200} \quad b - x = \frac{0{\cdot}21}{200}.$$

In obiger Formel eingesetzt:

$$k = \frac{2{\cdot}30 \cdot 200}{19 \cdot 45 \cdot 60} \log \frac{19{\cdot}21 \cdot 0{\cdot}53}{0{\cdot}21 \cdot 19{\cdot}53} = 3{\cdot}52 \cdot 10^{-3}.$$

Zusammenfassend erhalten wir:

NaOH	Acetessigester	$10^3 \cdot k$ bei 25°		$10^3 \cdot k$ bei 35°	$T = \frac{k_{35}}{k_{25}}$
		$t = 15$ Min.	$t = 45$ Min.	$t = 15$ Min.	
$^1/_{200}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	—	3·52	—	—
$^1/_{100}$ „	$^1/_{10}$ „	3·1	3·58	—	—
$^1/_{50}$ „	$^1/_{10}$ „	4·1	3·30	8·5	2
$^1/_{20}$ „	$^1/_{10}$ „	3·4	4·5	7·5	2·2
$^1/_{10}$ „	$^1/_{10}$ „	4·2	3·52	9·0	2·15
$^1/_{10}$ „	$^1/_{20}$ „	3·95	5·28	8·7	2·2
$^1/_{10}$ „	$^1/_{50}$ „	4·1	4·5	11·0	2·65

Vergleichen wir die Geschwindigkeitskoeffizienten des Acetessigesters mit denjenigen des Essigesters:

$k = 6{\cdot}59$ [1]) (pro Minute), $10{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$ (pro Sekunde) bei 24·7° C.,

$T = 1{\cdot}8$,

[1]) Svante Arrhenius Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 113 (1887).

so sehen wir, dass die Reaktion beim Acetessigester ungefähr 30mal langsamer vor sich geht als beim Essigester. Der Temperaturkoeffizient ist etwas grösser. Obschon wir beim Acetessigester die Komplikation mit der Enolbildung haben, sieht man, dass eine einfache bimolekulare Reaktion analog der Verseifung des Essigesters vorliegt.

In denjenigen Fällen, wo wir einen bedeutenden Überschuss an Natronlauge haben, wo also die gesamte Acetessigestermenge enolisiert ist, können wir unsere Konstanten auch aus der Abnahme des Enolgehaltes berechnen. Wir erhalten dann, wenn wir die Werte nach 15 Minuten (als Anfangswerte) und nach 30 Minuten zugrunde legen:

NaOH	Acetessigester	$10^3 \cdot k$ bei 25° $t = 15$ Min.	$10^3 \cdot k$ bei 35° $t = 15$ Min.	$T = \frac{k_{35}}{k_{25}}$
$^1/_{10}$ norm.	$^1/_{50}$ norm.	3·4	8·8	2·5
$^1/_{10}$ „	$^1/_{100}$ „	3·66	—	—

Die Werte der Konstanten sind hier dieselben, wie die aus der Abnahme der Natronlauge berechneten, es wird also dieselbe Reaktion gemessen.

Bei denjenigen Lösungen, bei welchen wir keinen starken Überschuss an Natronlauge haben, spielt die Hydrolyse eine grosse Rolle. In diesen Fällen ist der Enolgehalt, abgesehen vom Mengenverhältnis, sehr stark von der Verdünnung abhängig. Wie stark dieser Einfluss der Hydrolyse ist, sehen wir aus den Absorptionsmessungen (Fig. 9, Kurve 3a und 4). Während die Kurven für Acetessigester $^1/_{100}$ norm., Natronlauge $^1/_{10}$ norm. und Acetessigester $^1/_{2000}$ norm., Natronlauge $^1/_{100}$ norm. genau dem Beerschen Gesetz folgen, gilt dies für Acetessigester $^1/_{100}$ norm., Natronlauge $^1/_{100}$ norm. bzw. Acetessigester $^1/_{2000}$ norm., Natronlauge $^1/_{2000}$ norm., absolut nicht mehr. Die verdünntere Lösung absorbiert beim gleichen Mengenverhältnis viel weniger, weil das Enolat stärker hydrolisiert ist.

IV. Verseifung von Acetylaceton.

Der Reaktionsverlauf ist beim Acetylaceton beteutend komplizierter. Acetylaceton reagiert sauer auf Phenolphthalein. Die Wasserstoffionenkonzentration einer $^1/_{100}$ norm. Lösung beträgt $10^{-3 \cdot 7}$. Ferner ist das Enolat des Acetylacetons lange nicht so stark hydrolysiert wie dasjenige des Acetessigesters. Dies folgt sowohl aus dem bedeutend höheren Enolgehalt der alkalischen Acetylacetonlösungen, wie aus dem

Umstand, dass $^1/_{100}$ norm. und $^1/_{10}$ norm. Lösungen bei demselben prozentualen Alkalizusatz gleiche Prozente Enol enthalten (siehe Tabelle S. 315). Eine $^1/_{100}$ norm. Lösung von Acetylaceton verbraucht pro 10 ccm 2·5 ccm $^1/_{100}$ norm. *NaOH*. Es ist dies nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass wässeriges Acetylaceton schon 20% Enol enthält, und dass beim Alkalizusatz noch Enol nachgebildet wird. Dass diese Azidität dem Acetylaceton selbst zukommt und nicht etwa seinen Zersetzungsprodukten, folgt daraus, dass Lösungen aus frisch destilliertem und altem Acetylaceton dieselbe Azidität besitzen, und dass Acetylaceton in wässeriger Lösung seine Azidität beim Stehen nicht ändert. Da bei der Verseifung die Hydroxylionenkonzentration massgebend ist, muss die Azidität des Acetylacetons durch einen entsprechenden Alkalizusatz ausgeglichen werden.

Bei der Betrachtung des Enolgehaltes ist dieser Umstand natürlich zu berücksichtigen. In der folgenden Tabelle ist neben der titrierbaren Natronlauge in Klammern auch die im ganzen zugesetzte Menge angegeben. Da eine $^1/_{100}$ norm. Acetylacetonlösung in bezug auf Säure $^1/_{400}$ norm. ist, muss man die Natronlauge so bemessen, dass sie diese Azidität ausgleicht. Bei der Lösung $^1/_{100}$ norm. *NaOH* wurden z. B. im ganzen ($^1/_{100}$ norm. + $^1/_{400}$ norm.) = $^5/_{400}$ Natronlauge zugesetzt. Es wurden je 5 ccm abtitriert.

Verseifung von Acetylaceton in wässeriger Lösung durch Natronlauge.

Bei 35°.

Zeit in Std.	$^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^1/_{500}$ norm. *NaOH* ($^9/_{2000}$)				$^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^1/_{100}$ norm. *NaOH* ($^5/_{400}$)			
	$^1/_{100}$ norm. *HCl*	$^1/_{100}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	$^1/_{100}$ norm. *HCl*	$^1/_{100}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
0	1·05	4·6	105	46	5	9·08	100	90·8
21	0·4	3·0	40	30	3·2	4·9	64	49
45	0·1	2·1	10	21	2·2	2·5	44	25
11 Tg.	—	1·2	—	12	1·23	0·03	24·6	0·3

Zeit in Std.	$^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^1/_{50}$ norm. *NaOH* ($^9/_{400}$)				$^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^1/_{20}$ norm. *NaOH* ($^{21}/_{400}$)			
	$^1/_{100}$ norm. *HCl*	$^1/_{100}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	$^1/_{100}$ norm. *HCl*	$^1/_{100}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
0	10	9·47	100	94·7	25	10·2	100	102
21	7·86	4·5	78·6	45	21·8	3·13	87	31
45	6·86	2·0	68·6	20	21·34	0·7	85·3	7
11 Tg.	6·30	0·03	63	0·3	21·25	0·03	84·9	0·3

Bei 25°.

Zeit in Std.	$^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^1/_{500}$ norm. *NaOH* ($^9/_{2000}$)				$^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^1/_{100}$ norm. *NaOH* ($^5/_{400}$)			
	$^1/_{100}$ norm. *HCl*	$^1/_{100}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	$^1/_{100}$ norm. *HCl*	$^1/_{100}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
0	0·95	4·6	95	46	4·95	9·2	99	92
8	0·85	4·3	85	43	4·56	8·4	91	84
44	0·55	3·37	55	33·7	3·24	5·48	64	55
69	0.35	2·84	35	28·4	2·83	4·27	56	43

Zeit in Std.	$^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^1/_{50}$ norm. *NaOH* ($^9/_{400}$)				$^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^1/_{20}$ norm. *NaOH* ($^{21}/_{400}$)			
	$^1/_{100}$ norm. *HCl*	$^1/_{100}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol	$^1/_{100}$ norm. *HCl*	$^1/_{100}$ norm. Thios.	% *NaOH*	% Enol
0	9·9	9·5	99	95	24·95	10·3	99·8	103
8	9·0	8·3	90	83	24·15	8·3	96·6	83
44	7·5	4·6	75	46	21·85	2·8	87·4	28

Bei diesen Versuchen wurde dasselbe Acetylaceton verwendet wie bei den Versuchen in organischen Lösungsmitteln. Die Art der Reinigung ist dort beschrieben. Die Versuche wurden drei Tage nach der Destillation angesetzt und genau wie beim Acetessigester durchgeführt. Es wurde kohlensäurefreies Wasser und kohlensäurefreie Natronlauge verwendet. (Wasserstoffionenkonzentration des reinen Wassers = 6·7.) Titriert wurde mit $^1/_{100}$ norm. Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator.

Sowohl der Titer der Natronlauge wie der Thiosulfatlösung sind genau $^1/_{100}$ norm.

Betrachten wir obige Tabelle, so fällt der Unterschied mit der Verseifung beim Acetessigester zunächst durch die viel geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf. Verfolgen wir die Abnahme des Enolgehaltes:

Wo wir überschüssige Natronlauge haben, geht der Enolgehalt auf Null. Die Zersetzung ist also eine vollständige, und zwar sinkt der Enolgehalt desto schneller auf Null, je grössser der Natronlaugeüberschuss ist. Dies ist zu erwarten, da die entstehende Essigsäure und das Aceton durch Natronlauge nicht enolisiert wird wie das acetessigsaure Natrium. Verfolgen wir nun die Abnahme der Alkalinität und untersuchen zunächst, ob eine dem zersetzten Acetylaceton entsprechende Alkalimenge verbraucht wurde. Dabei ist natürlich die gesamte zugesetzte Alkalimenge in Betracht zu ziehen:

Von der Lösung $^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^1/_{100} + ^1/_{400}$ norm. *NaOH* verbrauchen 5 ccm (bei 35°) am Ende der Reaktion (nachdem kein Enol mehr vorhanden ist) 1·23 ccm $^1/_{100}$ norm. *HCl*. Wenn eine dem Acetylaceton äquivalente Menge Natronlauge verbraucht wurde, so muss unsere Lösung am Ende $(^1/_{100} + ^1/_{400} - ^1/_{100}) = ^1/_{400}$ norm. sein. 5 ccm bedürfen also zur Neutralisation 5 ccm $^1/_{400}$ oder 1·25 ccm $^1/_{100}$ norm. *HCl*. Diese berechnete Menge stimmt also sehr gut mit der tatsächlich titrierten überein. Ebenso erhalten wir für die Lösung $^1/_{100}$ norm. *Aa*, $^9/_{400}$ *NaOH*: 5 ccm $(^9/_{400} - ^1/_{100}) = 25$ cm $^1/_{400} = 6{\cdot}25$ ccm $^1/_{100}$. Gefunden 6·30 ccm. Für 5 ccm *NaOH* $(^{21}/_{400} - ^1/_{100})$: 85 ccm $^1/_{400} =$ 21·25 ccm $^1/_{100}$. Gefunden 21·23 ccm. Die Übereinstimmung ist also sehr gut. Acetylaceton wird danach quantitativ in Aceton und Essigsäure zerlegt, das Aceton spaltet sich nicht in Säure.

Reaktionsmechanismus.

Was den Reaktionsmechanismus anbetrifft, müssen hier die Verhältnisse ziemlich kompliziert liegen, denn es gelang nicht, konstante Geschwindigkeitskoeffizienten zu erhalten. Zunächst wurden die Konstanten nach der bimolekularen Formel berechnet, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der titrierbaren Natronlauge und der Gesamtmenge des Acetylacetons proportional gesetzt wurde. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Die Berechnung wurde nach demselben Beispiel ausgeführt, welches wir eben beim Acetessigester kennen gelernt haben.

NaOH	Acetylaceton	$10^4 \cdot k$ bei 25° $t = 15$ Min.	$10^4 \cdot k$ bei 35° $t = 15$ Min.	$T = \frac{k_{35}}{k_{25}}$
$^1/_{500}$ norm.	$^1/_{160}$ norm.	4·6	12·9	2·9
$^1/_{200}$ „	$^1/_{103}$ „	3·45	10·2	2·95
$^1/_{100}$ „	$^1/_{100}$ „	3·1	7·5	2·4
$^1/_{50}$ „	$^1/_{100}$ „	2·6	3·8	1·5
$^1/_{20}$ „	$^1/_{100}$ „	1·35	2·9	2·15

Die berechneten Werte für k sind also nicht konstant, nehmen aber regelmässig von den Lösungen mit wenig Alkali bis zu denjenigen mit viel Alkali ab. Es scheint doch eine bestimmte Gesetzmässigkeit vorzuliegen. Nehmen wir an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Alkaligehalt und dem Enolgehalt proportional sei, so sinken die Werte für k in derselben Reihenfolge wie oben, aber noch stärker ($9{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ bis $1{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$).

Der Ketoform kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional sein, da die Reaktion auch vor sich geht, wenn wir 100% Enol haben. Trimolekular kann die Reaktion nicht verlaufen, denn wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der Natronlaugekonzentration proportional setzt, bekommt man noch schlechtere Werte. Schliesslich wurde noch die Möglichkeit geprüft, ob die Reaktion vielleicht monomolekular verlaufe in dem Sinne, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einfach der Natriumenolatkonzentration proportional wäre, aber auch diese Hypothese führte nicht zu konstanten Werten für k. Das Wahrscheinlichste ist daher, dass wir zwei Reaktionen nebeneinander haben. Die Zersetzung des Ketons geht derjenigen des Enolates parallel. Beide Reaktionen führen zu denselben Produkten, gehen aber mit verschiedenen Geschwindigkeiten vor sich.

V. Die Absorptionsspektren.

Methodik und allgemeine Übersicht.

Wir haben schon öfters auf die Wichtigkeit der Absorptionsmethode für die Untersuchung von Keto-Enol-Tautomeren hingewiesen und gesehen, dass sich z. B. der Reaktionsverlauf bei der Verseifung des Acetessigesters sehr gut durch Absorptionsmessungen verfolgen lässt. Dasselbe gilt für die Zersetzung des Acetylacetons (siehe Fig. 10). Die starke Absorption der Enolform verschwindet vollständig, während sich die Absorptionskurven des Acetons und der Essigsäure überlagern.

Wir haben die Absorptionskurven des Acetessigesters und des Acetylacetons systematisch untersucht, sowie auch die Absorption verwandter Verbindungen.

Die Absorption ultravioletter Strahlen wurde nach der quantitativen Methode von V. Henri[1]) bestimmt. Die Spektren wurden mit einem grossen Spektrographen von Hilger bis zu $\lambda = 2144$ Å und mit einem kleinen Spektrographen von Hilger bis zu $\lambda = 1944$ Å photographiert. Als Lichtquelle diente ein kondensierter Funke zwischen Eisen-Cadmiumelektroden und Kupferelektroden.

Die Berechnung des molekularen Absorptionskoeffizienten ε geschah nach der Formel

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d},$$

wo c die Konzentration in Grammolekülen pro Liter und d die Schichtdicke in cm bedeutet. Die Absorptionskurven wurden gezeichnet, in-

[1]) Physik. Zeitschr. XIV (1912). Etudes de Photochimie, Paris 1919, Gauthier Villars.

dem die Werte von $\frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1} als Abszissen und die Logarithmen von ε als Ordinaten eingetragen wurden.

Die Lösungsmittel wurden gereinigt, bis sie bei 10 mm Schichtdicke die Linie 1944 Å noch durchliessen.

Hexan wurde mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, bis es nicht mehr gelb wurde, mit Aluminiumchlorid am Rückflusskühler gekocht, darauf mit Kalilauge und nachher mit Kaliumpermanganat geschüttelt, ausgewaschen, über Natrium getrocknet und fraktioniert. Alkohol wurde optisch rein erhalten, wenn man ihn über Jod (1 g pro Liter) destillierte. Durch Destillation über ganz feinem Zinkstaub wurde er von Jod befreit. Äther wurde mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, ausgewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. Die Reinigung von Acetessigester und Acetylaceton haben wir schon besprochen. Mesityloxyd wurde von Kahlbaum bezogen und durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigt, wobei es bei 14 mm und 32·5° bis 32·8° überging. Der Äthoxycrotonsäureäthylester wurde nach der Vorschrift von Blaise Maire[1]) dargestellt. Äquivalente Mengen von Acetessigester und Orthoameisensäureäthylester werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch bräunt und erwärmt sich. Nach 48 Stunden wird die Schwefelsäure neutralisiert und hierauf im Vakuum fraktioniert. Die Ausgangsmaterialien wurden von Kahlbaum bezogen und durch Destillation gereinigt. Die zur Einleitung der Reaktion zugesetzte Schwefelsäure wurde nicht mit Chinolin, sondern durch Schütteln mit Calciumkarbonat neutralisiert. Wenn man den Äthoxycrotonsäureester für spektroskopische Untersuchungen braucht, darf man kein Chinolin verwenden, da die geringsten Spuren desselben die Absorption beeinflussen.

Die Ausbeute war sozusagen quantitativ. Nach dreimaliger Vakuumdestillation wurde die Substanz zuerst aus Wasser-Alkohol und dann aus Hexan umkristallisiert. Sie schmolz bei 31·5°.

Um die Resultate der Absorptionsmessung deuten zu können, muss man die Wirkungen der verschiedenen chromophoren Gruppen, die im Acetessigester und im Acetylaceton vorkommen, bestimmen. Die Lagen der charakteristischen Banden der chromophoren Gruppen sind von V. Henri[2]) bestimmt worden. Es kommen als solche hier drei in Betracht: die Karbonyl-, die Karboxyl- und die Äthylengruppe.

---

[1]) Ann. chim. [8] **15**, 567 (1908).

[2]) Études de Photochimie, Paris 1919.

1. Die Karbonylgruppe

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$$

bewirkt eine Absorption ungefähr bei $\lambda = 2718\,\text{A}$ und $\varepsilon = 16$.

2. Die Karboxylgruppe

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'$$

bewirkt eine Absorption ungefähr bei $\lambda = 2080\,\text{Å}$ und $\varepsilon = 35{\cdot}5$.

3. Die Äthylengruppe

$$R-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-R'$$

bewirkt eine Absorption ungefähr bei $\lambda = 1935\,\text{Å}$ und $\varepsilon = 23000$.

Wenn ein Molekül zwei Chromophore enthält, so erhält man ein Spektrum, welches beide Banden enthält, welche aber grössere Intensität besitzen, und nach rot verschoben sind. Die Verschiebung ist abhängig von der Entfernung der beiden Chromophoren im Molekül. Mesityloxyd

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

besitzt z. B. zwei Banden, und zwar die erste bei $\lambda = 3135$ Å und $\varepsilon = 58{\cdot}5$ (diese entspricht dem Karbonyl) und die zweite (Äthylenbande) bei $\lambda = 2348\,\text{Å}$ und $\varepsilon = 14000$.

Die Brenztraubensäure

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-COOH$$

besitzt zwei Banden; die erste bei $\lambda = 3306$ Å, $\varepsilon = 7$ (Karbonylbande), und die zweite bei $\lambda = 2100$ Å, $\varepsilon = 400$ (Karboxylbande). Es findet also eine Verschiebung nach rot statt.

Bei der Untersuchung der tautomeren Formen ist der Einfluss des Lösungsmittels sehr wichtig. Es fragt sich, wie das Lösungsmittel auf das Absorptionsspektrum einer normalen Substanz einwirkt. Man bekommt gewöhnlich nur eine geringe Verschiebung der Banden nach rot oder ultraviolett, ohne dass die Intensität stark geändert wird Von Klingstedt wurde festgestellt[1]), dass Hexan und Pentan diejenigen Lösungsmittel sind, in welchen die Absorptionsspektren den Dampfspektren am nächsten liegen. Daher hat Klingstedt die Ab-

[1]) Compt. rend. 1921 und 1922.

sorptionsspektren in Hexan als die normalen bezeichnet. Man wird daher eine Substanz vor allem in Hexan untersuchen, wenn es die Löslichkeit erlaubt.

Absorptionsmessungen beim Acetessigester.

Es wird in der Literatur überall angenommen, dass Acetessigester und seine Homologen in wässeriger und alkoholischer Lösung wenig absorbieren und nur allgemeine Absorption aufweisen. Dieses Resultat wurde von Baly und Desh[1]), Baly und Stewart[2]), Baly und Rice[3]) und besonders von Hantzsch[4]) erhalten und diente bei der Diskussion über die Konstitutionsbestimmung als Grundlage. So sagt z. B. Ley[5]): „Bei der selektiven Absorption des Acetons sollte man auch bei den Acetonkarbonsäuren und ihren Estern, z. B. dem Acetessigester, ähnliche Eigenschaften voraussetzen. Tatsächlich ist Acetessigester wesentlich durchlässiger als Aceton und zeigt kontinuierliche Absorption." Ebenso sagt Hantzsch: „Acetessigester absorbiert im Ultraviolett sehr schwach und nur allgemein." Beim Acetessigester findet Hantzsch, dass die allgemeine Absorption sich sehr stark mit dem Lösungsmittel ändert. Andererseits wurde von Baly und Desh und von Hantzsch gefunden, dass Äthoxycrotonester viel stärker als Acetessigester absorbiert, aber wieder nur allgemein. Der Diäthylacetessigester wird als die strukturell unveränderliche Ketoform, der Äthoxycrotonester als die strukturell festgelegte Enolform angenommen. Nun findet Hantzsch, dass Acetessigester in allen Medien verschieden stark, doch stets innerhalb der Grenzen der eben erwähnten strukturell unveränderlichen Keto- und Enolderivate absorbiert.

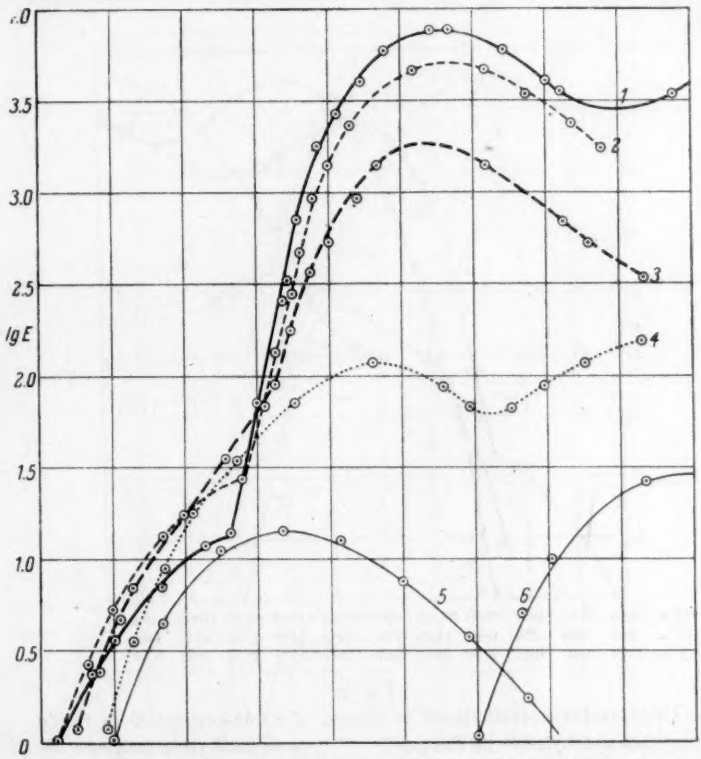
Diese Resultate der früheren Autoren haben sich mit der quantitativen Methode nicht bestätigt. Wir finden nämlich:

1. Dass Acetessigester in wässeriger Lösung zwar viel weniger absorbiert als in anderen Lösungsmitteln, aber bedeutend stärker als Aceton. Ausserdem ist ein deutliches Absorptionsmaximum vorhanden. Dies ist also ganz entgegengesetzt den Behauptungen von Ley und den Resultaten von Baly und Desh und von Hantzsch. Wir geben hier nur einige Zahlen als Bei-

[1]) Journ. Chem. Soc. **85**, 1029 (1904); **87**, 766 (1905).
[2]) Journ. Chem. Soc. **89**, 493 (1906).
[3]) Journ. Chem. Soc. **103**, 91 (1913).
[4]) Ber. **43**, 3049 (1910); **45**, 85 (1912).
[5]) Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, Leipzig 1911.

spiele, und auf Fig. 4 sind die Absorptionskurven von Acetessigester und Aceton in wässeriger Lösung dargestellt:

$\lambda =$	2144	2288	2375	2550	2648	2765	3040	3150
ε für Acetessigester in Wasser	155	88	71	118	92	54	51	1
ε für Aceton in Wasser . . .	0·54	2·8	7·0	16·6	17·8	13	1·08	0·5



$1/\lambda =$	30000	32000	34000	36000	38000	40000	42000	44000	46000	48000
$\nu^{-1/2} =$	900	960	1020	1080	1140	1200	1260	1320	1380	1440
$\lambda =$	3333	3125	2941	2778	2631	2500	2381	2273	2174	2079

Fig. 4.
Acetessigester in:
1 = Hexan, 2 = Äther, 3 = Alkohol, 4 = Wasser,
5 = Aceton in Wasser, 6 = Essigsäure in Wasser.

2. Acetessigester besitzt in Alkohol-, Äther- und Hexanlösung Absorptionsbanden, die hier viel ausgesprochener und deutlicher sind als in wässeriger Lösung. In Alkohol liegt das Maximum bei $\lambda = 2457$ Å,

$\varepsilon = 1900$; in Äther bei $\lambda = 2439$ Å, $\varepsilon = 5300$; in Hexan bei $\lambda = 2439$ Å, $\varepsilon = 8100$. Die betreffenden Kurven sind auf Fig. 4 angegeben (3, 2, 1).

3. Der Äthylacetessigester besitzt in alkoholischer Lösung ein Absorptionsband mit einem Maximum bei $\lambda = 2348$ Å und $\varepsilon = 525$.

4. Der Diäthylacetessigester, die nach Hantzsch unveränderliche Ketoform, besitzt in alkoholischer Lösung ein Absorptionsband, dessen Maximum bei $\lambda = 2280$ Å liegt, $\varepsilon = 485$. Die Kurve befindet sich auf Fig. 5.

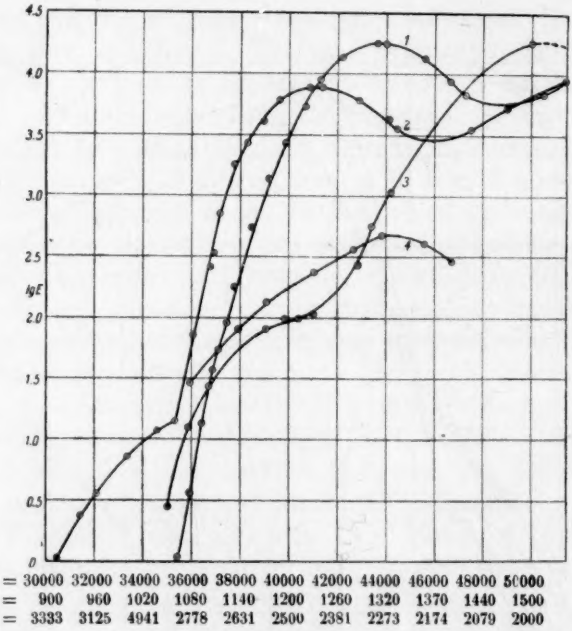


Fig. 5.

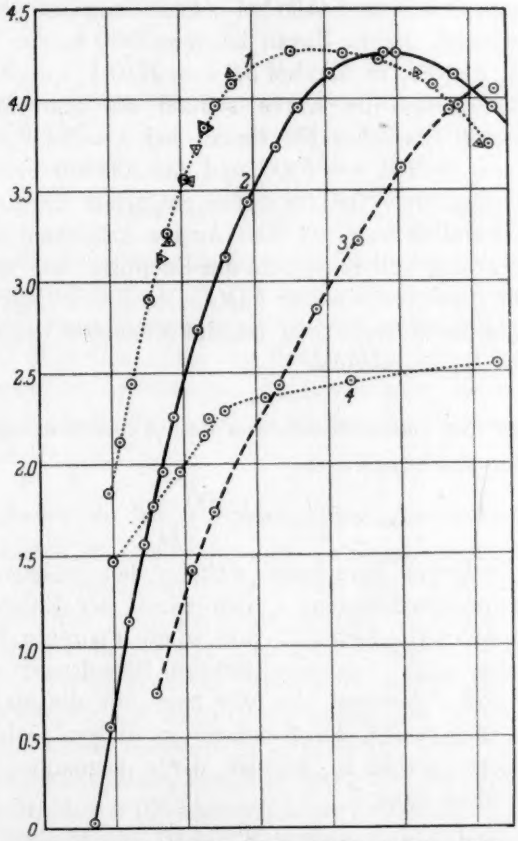
1 = β-Äthoxycrotonsäureäthylester in Hexan. 2 = Acetessigester in Hexan.
3 = Crotonsäureäthylester in Hexan. 4 = Diäthylacetessigester in Alkohol.

5. Der Äthoxycrotonsäureester besitzt ein ausgesprochenes Absorptionsband, dessen Maximum in Hexan bei $\lambda = 2289$ A, $\varepsilon = 18000$, in Wasser bei $\lambda = 2392$ Å, $\varepsilon = 18000$ liegt.

Wir geben auf Fig. 5 die Kurven von Äthoxycrotonsäureester, Acetessigester, Crotonsäureester in Hexan und Diäthylacetessigester in Alkohol wieder. Man sieht, dass die Kurve des Äthoxycrotonsäureesters derjenigen des Crotonsäureesters parallel läuft, nur ist sie um etwa 300 Å nach rot verschoben, was durch die Äthoxygruppe verursacht wird.

Die Kurve des Acetessigesters in Hexan ist derjenigen des Äthoxycrotonsäureesters parallel, aber um 100 A nach rot verschoben. Wenn man für den Acetessigester die Formel

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}=CH-C\lessdot\begin{matrix}O\\OC_2H_5\end{matrix}$$



$1/\gamma =$	34000	36000	38000	40000	42000	44000	46000
$\nu^{-12} =$	1020	1080	1140	1200	1260	1320	1380
$\lambda =$	2941	2778	2631	2500	2381	2273	2174

Fig. 6.

1 = β-Äthoxycrotonsäureäthylester in Wasser.
2 = β-Äthoxycrotonsäureäthylester in Hexan.
3 = Crotonsäureäthylester in Wasser.
4 = Diäthylacetessigester in Wasser.

für die Enolform annimmt, so muss man eine solche Verschiebung erwarten, denn die Äthoxygruppe bewirkt eine geringere Verschiebung als die *OH*-Gruppe, was nach Auwers und Eisenlohr auch bei der Refraktometrie gilt.

6. Die Absorptionskurven des Acetessigesters in den verschiedenen Lösungsmitteln entsprechen den Kurven, wie man sie von einem Gemisch der Keto- und Enolform erwarten muss. Man sieht, dass die Kurve in Hexan, Äther und Alkohol zuerst langsam ansteigt, dann einen Knick aufweist, der in Hexan bei $\lambda = 2830$ Å, $\varepsilon = 14$; in Äther bei $\lambda = 2815$ Å, $\varepsilon = 28$; in Alkohol bei $\lambda = 2740$ Å, $\varepsilon = 90$ liegt. Nach dem Knickpunkt steigt die Kurve schnell bis zum Maximum im äusseren Ultraviolett, welches für Hexan bei $\lambda = 2439$ Å, $\varepsilon = 8100$, für Äther bei $\lambda = 2439$ Å, $\varepsilon = 5300$ und für Alkohol bei $\lambda = 2457$ Å, $\varepsilon = 1900$ liegt. Der erste Teil der Kurve entspricht der Ketoform, wie man aus dem Parallelismus mit dem Aceton schliessen kann (Fig. 4, [1, 2, 3, 5]), der zweite Teil entspricht der Enolform, wie aus dem Vergleich mit dem Äthoxycrotonester folgt. Der Knick liegt also um so tiefer, je weniger Keton vorhanden ist, das Maximum um so höher, je mehr Enol die Lösung aufweist.

Berechnung des Enolgehaltes aus den Absorptionsspektren.

7. Nach der Mischungsregel

$$\varepsilon = \varepsilon' \frac{p}{100} + \varepsilon'' \frac{100 - p}{100}$$

kann man den Enolgehalt berechnen, wobei ε den beobachteten molekularen Absorptionskoeffizienten, ε' denjenigen der Enolform und ε'' denjenigen der Ketoform bedeutet, und p die Prozente Enol angibt, welche vorhanden sind. Um eine richtige Berechnung zu machen, müsste man ε' und ε'' kennen. Da wir aber nur die Maxima untersuchen und die Absorption der Ketoform in diesem Gebiet im Vergleich zur Enolform gering ist, können wir ε'' gegenüber ε' vernachlässigen und erhalten dann

$$\varepsilon = \varepsilon' \frac{p}{100}.$$

Bezeichnen wir nun die beobachteten Absorptionskoeffizienten in Alkohol mit ε_1, in Äther mit ε_2 und in Hexan mit ε_3, die Prozente Enol entsprechend mit p_1, p_2 und p_3, so erhalten wir:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{p_1}{p_2}, \quad \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_3} = \frac{p_1}{p_3} \text{ usw.}$$

Wir wollen nun, indem wir die Werte von Alkohol zugrunde legen, die Prozente Enol für die anderen Lösungsmittel berechnen. Die Werte für ε entnehmen wir der Tabelle auf S. 346. Für Alkohol ist $\varepsilon = 1900$, $p = 12\%$. Wir erhalten für:

Ätherlösung ($^1/_{2000}$ norm.):

$$p = 12 \cdot \frac{5100}{1900} = 32\%.$$

Hexanlösung ($^1/_{2000}$ norm.):

$$p = 12 \cdot \frac{8100}{1900} = 51{\cdot}12\%.$$

Nach der Bromtitration in Äther $^1/_8$ norm.: $p = 29{\cdot}5\%$; in Hexan $^1/_{600}$ norm.: $p = 63\%$.

Äthoxycrotonester:

$$p = 12 \cdot \frac{17800}{1900} = 112\% \text{ anstatt } 100\%.$$

Für die wässerige Lösung ist die Absorption der Ketoform nicht zu vernachlässigen, da wir nur 0·44% Enol haben. Der Äthoxycrotonester absorbiert noch stärker, als man von einem 100%igen Enol erwarten sollte. Man sieht, dass der Enolgehalt nach dieser Berechnung bei Hexan etwas zu niedrig ist. Dies war aber zu erwarten, denn bei der alkoholischen Lösung ist der Einfluss der Ketoform grösser als bei Äther und Hexan.

Absorption von Acetessigester in Dampfform.

8. Wir haben die Absorption des Dampfes von Acetessigester im Vakuum bei Zimmertemperatur in einem Rohr von ein Meter Länge photographiert. Man sieht bei einem Drucke von einem mm, dass der Dampf eine breite Bande bei $\lambda = 2350$ Å besitzt. Diese Bande ist kontinuierlich. Sie ist nicht in feine Linien zerteilt, wie man das bei ungesättigten Körpern mit Ringbildung beobachtet. Acetessigester kann also in Dampf keine Ringbildung aufweisen. Dem Dampfdruck von 1 mm bei der Schichtdicke von 1 m entspricht bei einer Schichtdicke von 1 cm ein Druck von 100 mm, was einer Konzentration von $^1/_{170}$ norm. entspricht. Diese Menge Dampf absorbiert ungefähr ebenso stark wie eine $^1/_{2000}$ norm. Hexanlösung. Daraus müssen wir schliessen, dass in Dampfform auch ein Ketoenolgemisch vorliegt, dessen Enolgehalt ungefähr 12 mal kleiner ist als in Hexanlösung. In Dampf sind danach ungefähr 5% Enol enthalten. Die Zusammensetzung des Dampfes entspricht also der Grössenordnung nach derjenigen des flüssigen Esters (7·4%).

Die Absorption des Acetylacetons.

Betrachten wir auf Fig. 7 die Kurven für Acetylaceton und Methylacetylaceton. Die Absorptionsspektren des Acetylacetons stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen überein. Sowohl in Hexan wie in alkoholischer Lösung und in Wasser ist ein Absorptionsband vorhanden, dessen Maximum in Hexan bei $\lambda = 2688\,\text{Å}$, $\varepsilon = 12100$, in Alkohol bei $\lambda = 2725\,\text{Å}$, $\varepsilon = 10500$, und in Wasser bei $\lambda = 2770\,\text{Å}$,

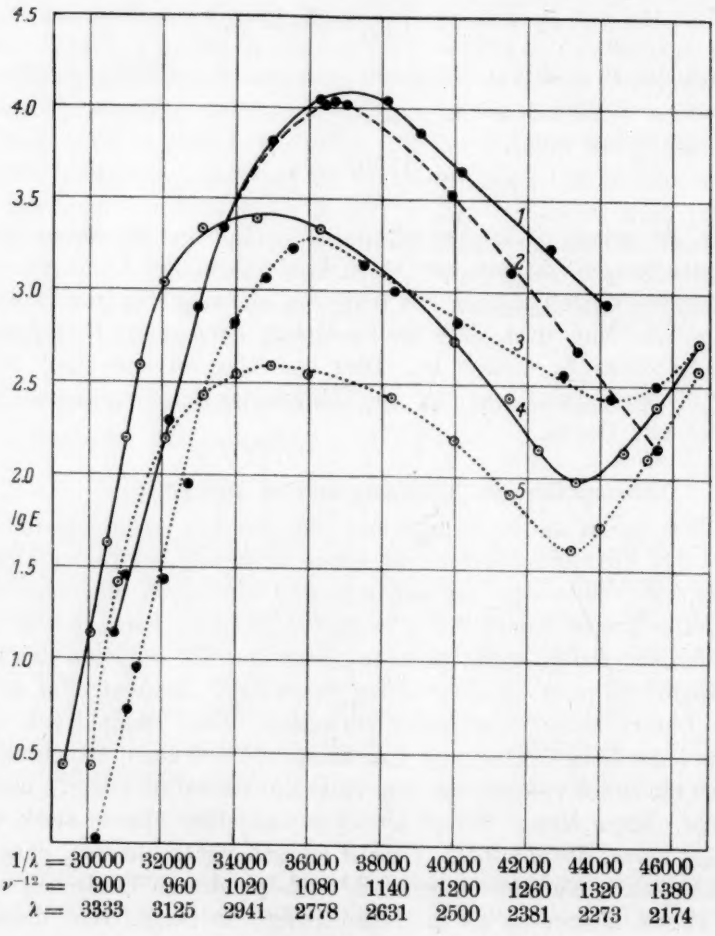


Fig. 7.

1 = Acetylaceton in Hexan. 2 = Acetylaceton in Alkohol. 3 = Acetylaceton in Wasser.
4 = Methylacetylaceton in Hexan identisch mit Methylacetylaceton in Alkohol.
5 = Methylacetylaceton in Wasser.

$\varepsilon = 1900$ liegt. Beim Acetylaceton liegt das Maximum der Enolform ungefähr an derselben Stelle wie dasjenige der Diketoform. Das Spektrum des Acetylacetons in Hexan muss mit demjenigen des Mesityloxyds verglichen werden. Bei diesem liegt das Maximum bei $\lambda = 2348$ Å, $\varepsilon = 14000$ (Fig. 8). Der Unterschied zwischen der Enolform des Acetylacetons und des Mesityloxyds

$$\left(CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_3 \text{ und } CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_3\right)$$

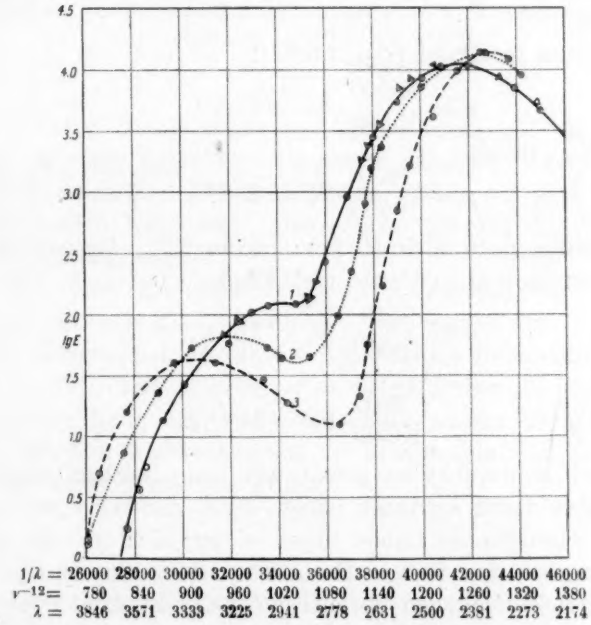


Fig. 8.
Mesityloxyd in: 1 = Wasser. 2 = Alkohol. 3 = Hexan.

besteht darin, dass eine CH_3-Gruppe durch ein Hydroxyl ersetzt ist. Wir haben gesehen, dass durch die Einführung eines Hydroxyls beim Crotonsäureester eine Verschiebung des Maximums von $\lambda = 1988$ Å auf $\lambda = 2439$ Å, das heisst um 451 Å hervorgerufen wird. Wir können also erwarten, dass durch die Einführung eines Hydroxyls im Mesityloxyd das Maximum ungefähr von $\lambda = 2348$ Å nach $\lambda = 2348$ Å $+ 451 = 2799$ Å verschoben wird. Das Maximum befindet sich bei $\lambda = 2688$ Å, was mit der Berechnung genügend übereinstimmt.

Da beim Acetylaceton das Maximum der Enolform an derselben Stelle liegt wie dasjenige der Diketoform, haben wir hier nicht die Zweiteilung der Kurve wie beim Acetessigester. Beim Methylacetylaceton sind die Maxima etwas nach längeren Wellenlängen verschoben. Die Kurven sind in der Hexan- und Alkohollösung identisch. Die Maxima liegen in Hexan und Alkohol bei $\lambda = 2873$ Å, $\varepsilon = 2640$, in Wasser bei $\lambda = 2857$ Å, $\varepsilon = 380$.

Berechnen wir analog wie beim Acetessigester den Enolgehalt für die verschiedenen Lösungen, indem wir die Werte für Alkohol $p = 84\%$ (Enolgehalt nach der Bromtitration) und $\varepsilon = 10500$ zugrunde legen, so erhalten wir:

Acetylaceton in Hexan ($^1/_{2000}$ norm.):

$$p = \frac{12100}{10500} \cdot 84 = 96{\cdot}5\%;$$

in Wasser ($^1/_{1000}$ norm.):

$$p = \frac{1900}{10500} \cdot 84 = 15{\cdot}3\%.$$

Bromtitration nach K. H. Meyer: Hexan 92%, Wasser 19%.

Methylacetylaceton in Hexan und Alkohol:

$$p = \frac{2640}{10500} \cdot 84 = 21{\cdot}5\%;$$

in Wasser:

$$p = \frac{380}{10500} \cdot 84 = 3{\cdot}04\%.$$

Die Werte sind nicht so genau wie beim Acetessigester. Wir wollen uns aber damit zufrieden geben, denn der Wert und die Bedeutung der Absorptionsmethode liegen sicher nicht in der genauen Berechnung analytischer Daten. Darin kann sie weder an Einfachheit noch an Genauigkeit mit den chemischen Methoden konkurrieren und ist nur bei denjenigen Lösungsmitteln, welche keine Eigenabsorption zeigen, anwendbar.

Hingegen dürfen wir behaupten, dass sie die anderen physikalischen Methoden übertrifft. Sie gibt genauere Werte und ist von allgemeinerer Anwendbarkeit. Ihre grossen Vorzüge sind, dass das zu untersuchende System nicht verändert wird, und dass noch bei sehr grossen Verdünnungen Messungen ausgeführt werden können. Was nun aber ihren eigentlichen Wert ausmacht, ist die direkte Beziehung zu den Schwingungen in den Atomen und Molekülen. Sie ist daher für das tiefere Eindringen in das Wesen einer Reaktion von grosser Bedeutung. Auch erlaubt die Absorptionsmethode, die Konstitution eines

Körpers zu bestimmen. Einen Fall, wo die Absorptionsmethode auch sehr gute Dienste leistet, haben wir bei der Verseifung des Acetessigesters und des Acetylacetons schon besprochen.

Absorptionsspektren der alkalischen Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton.

Eine alkalische Lösung von Acetessigester enthält nach der Bromtitration, wie wir gefunden haben, 100% Enol. In bezug auf die Absorption hat Hantzsch gezeigt, dass in alkalischen Lösungen eine deutliche Bande bei $\lambda = 2860$ Å vorhanden ist. Diese Bande wird von Hantzsch der Bildung der Aciform des Enolats zugeschrieben

$$CH_3-C=CH-C-OC_2H_5.$$
$$\quad\;|\qquad\quad\;\|$$
$$\quad ONa\qquad O$$

Wir haben die Wirkung des Alkalizusatzes auf die Absorptionsspektren in einer Reihe von Körpern untersucht:

1. Die Absorption des Mesityloxyds in Wasser wird durch Zusatz von Alkali nicht verändert. Das gleiche gilt für die Absorption des Äthoxycrotonsäureesters.

2. Bei einer alkalischen Lösung von Acetessigester finden wir ein Maximum bei $\lambda = 2717$, $\varepsilon = 30000$. Es findet also gegenüber den neutralen Lösungen in Hexan und Alkohol eine Verschiebung der Bande nach rot statt, und zugleich wird deren Intensität verstärkt. Diese Verschiebung kann nur durch die Bildung einer Verbindung hervorgerufen werden, welche zugleich die Äthylen- und die Ketogruppe enthält. Wir müssen also die Formel

$$CH_3-C-CH=C-OC_2H_5$$
$$\quad\;\|\qquad\quad\;|$$
$$\quad O\qquad\quad ONa$$

annehmen, welche Michael 1888 zum ersten Male aufgestellt hat.

3. Die Absorption der alkalischen Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton nimmt mit der Zeit ab, wie wir früher schon gezeigt haben. Beim Acetessigester nähert sich das Spektrum demjenigen der wässerigen Lösung von Acetessigester. Beim Acetylaceton nähert es sich dem Spektrum des Acetons und der Essigsäure (Fig. 9 und 10).

4. Um die Existenzmöglichkeit der Aciform (inneres Komplexsalz) zu prüfen, haben wir die Leitfähigkeit bei der Alkaliverseifung von Acetessigester und Acetylaceton untersucht, um über den Dissoziationsgrad der Enolate Aufschluss zu erhalten. Eine Lösung von Acetessigester $^1/_{20}$ norm., $NaOH$ $^1/_{10}$ norm. ändert die Leitfähigkeit kaum merklich.

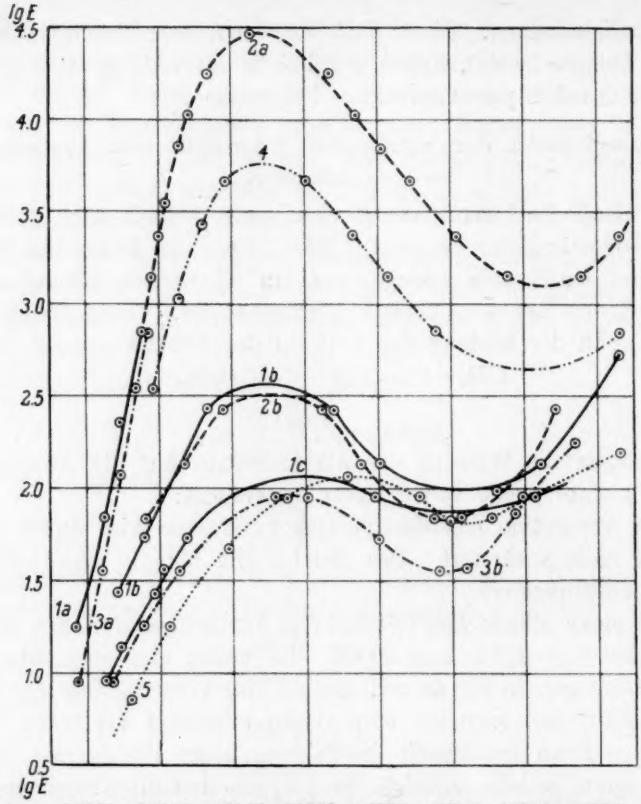


Fig. 9.

1a = Acetessigester $n/100$, *NaOH* $n/10$ sofort phot. 1b = Acetessigester $n/100$, *NaOH* $n/10$ nach $5\frac{1}{2}$ Stunden. 1c = Acetessigester $n/100$, *NaOH* $n/10$ nach 6 Tagen. 2a = Acetessigester $n/2000$, *NaOH* $n/100$ sofort phot. 2b = Acetessigester $n/2000$, *NaOH* $n/100$ nach 24 Stunden. 3a = Acetessigester $n/100$, *NaOH* $n/100$ sofort phot. 3b = Acetessigester $n/100$, *NaOH* $n/100$ nach 31 Stunden oder 6 Tagen identisch. 4 = Acetessigester $n/2000$, *NaOH* $n/2000$. 5 = Acetessigester in Wasser.

Nehmen wir Acetessigester $^1/_{20}$ norm., *NaOH* $^1/_{20}$ norm., so sinkt die Leitfähigkeit sogar:

Zeit in Stunden	$x \cdot 10^4$
$^1/_2$	4·05
1	3·96
2	3·84
4	3·72
24	3·66 konstant

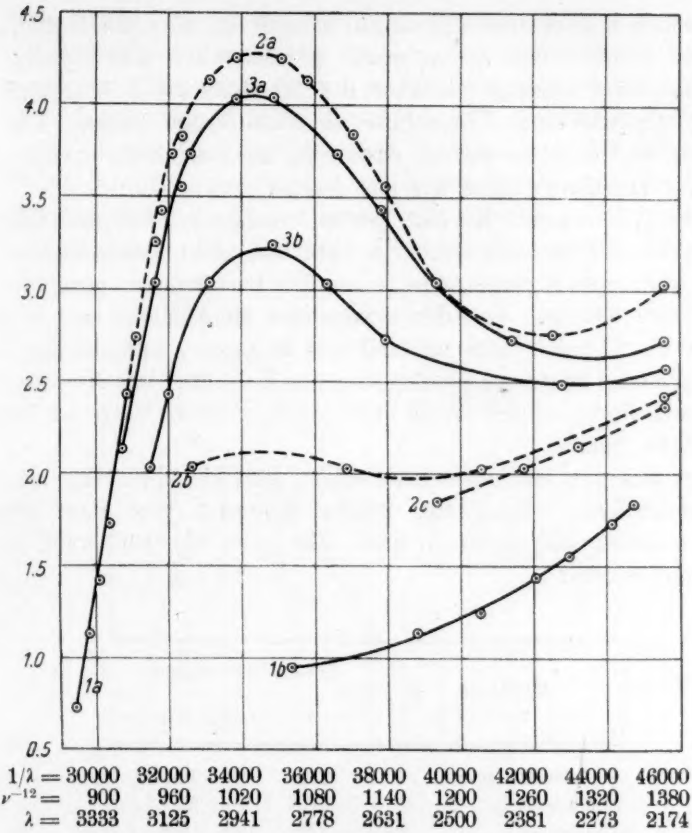


Fig. 10.

1a = Acetylaceton $n/100$, *NaOH* $n/10$ sofort phot. 1b = Acetylaceton $n/100$, *NaOH* $n/10$ nach 15 Tagen. 2a = Acetylaceton $n/2000$, *NaOH* $n/100$ sofort phot. 2b = Acetylaceton $n/2000$, *NaOH* $n/100$ nach 15 Tagen. 2c = Acetylaceton $n/2000$, *NaOH* $n/100$ nach 45 Tagen. 3a = Acetylaceton $n/2000$, *NaOH* $n/2000$ sofort phot. 3b = Acetylaceton $n/2000$, *NaOH* $n/2000$ nach 15 Tagen.

Wenn das Enolsalz nicht dissoziiert wäre, so müsste die Leitfähigkeit mit der Abnahme des Enolgehalts steigen.

5. Beim Acetylaceton haben wir eine ganz minimale Änderung der Leitfähigkeit:

Zeit in Tagen	*NaOH* $^1/_{200}$ norm. *Aa* $^1/_{100}$ „ $x \cdot 10^4$	*NaOH* $^1/_{100}$ norm. *Aa* $^1/_{100}$ „ $x \cdot 10^4$	*NaOH* $^1/_{50}$ norm. *Aa* $^1/_{100}$ „ $x \cdot 10^4$
0	6·35	11·61	38·7
1	6·59	11·33	38·6
3	6·85	11·20	38·2
6	7·06	11·33	37·75
10	7·17	11·50	37·61

Nach den zwei ersten Lösungen scheint es, dass die Leitfähigkeit von dem entstehenden Acetat etwas grösser wäre als diejenige des Enolates. Dem widerspricht aber die Abnahme der Leitfähigkeit der Lösung, wo wir einen Überschuss an Natronlauge haben. Die Änderungen sind eben so gering, dass man das Enolat als ebenso stark dissoziiert annehmen muss wie das Acetat.

6. G. T. Morgan [1]) hat eine grosse Anzahl von Acetylacetonmetallsalzen systematisch untersucht. Er hebt den nicht ionisierbaren Charakter der inneren Komplexsalze, sowie ihre Beständigkeit gegen Wasser und Wärme hervor. Von den einwertigen Metallsalzen sagt er aber, dass sie als Komplexsalze unstabil und in Lösung unbeständig seien. Es ist dies eine Folge der Asymmetrie des Moleküls. Das Natrium- und Kaliumsalz sind noch bedeutend unbeständiger als die Salze der übrigen einwertigen Metalle.

Was uns nun besonders interessiert, sind die Absorptionsspektren der verschiedenen Metallsalze, welche Morgan von einer grossen Zahl von Salzen aufgenommen hat. Wir geben hier einige von seinen Resultaten wieder:

Metallsalz	Absorptionsmaximum	
	λ	Schichtdicke
Acetylaceton selbst . .	2703	10·5
Lithiumsalz	2703	10
Thalliumsalz	2740	9·5
Kupfersalz	2898	6
Zinksalz	2817	5

Obige Lösungen sind $^1/_{5000}$ norm. in Alkohol. Morgan findet das Maximum der Absorption sowohl für das Lithiumsalz wie für Acetylaceton selbst bei $\lambda = 2703$ Å. Dieses Resultat ist erstaunlich. Das Lithium scheint keinen anderen Einfluss auszuüben, als dass es die Absorption etwas verstärkt. Wir finden das Maximum der Absorption für Acetylaceton in Alkohol fast an derselben Stelle wie Morgan ($\lambda = 2725$ Å, $\varepsilon = 10500$), während das Absorptionsmaximum für das Natriumsalz in Wasser bei $\lambda = 2898$ Å, $\varepsilon = 24000$ liegt, also um 173 Å verschoben ist. Da wir dieselbe Lage für das Maximum von Acetyl-

[1]) Journ. Chem. Soc. 105, 189 (1914).

aceton in Alkohol finden wie Morgan, müssen wir auch den anderen Wert von Morgan für richtig halten. Die verschiedene Lage des Maximums für Lithiumacetylaceton in Alkohol und Natriumacetylaceton in Wasser kann kaum von der Verschiedenheit der Metalle herrühren, muss also durch die Verschiedenheit der Lösungsmittel bedingt sein.

7. Das Absorptionsspektrum von Acetessigester in Natriumäthylat enthaltendem Alkohol ist demjenigen der wässerigen alkalischen Lösung sehr ähnlich. Das Maximum liegt bei der alkoholischen Lösung etwa bei

$$\lambda = 2700 \text{ Å}, \quad \varepsilon = 54200 \text{ (Fig. 11, Kurve 1)}$$

wässerige alkalische Lösung:

$$\lambda = 2717 \text{ Å} \quad \varepsilon = 30000.$$

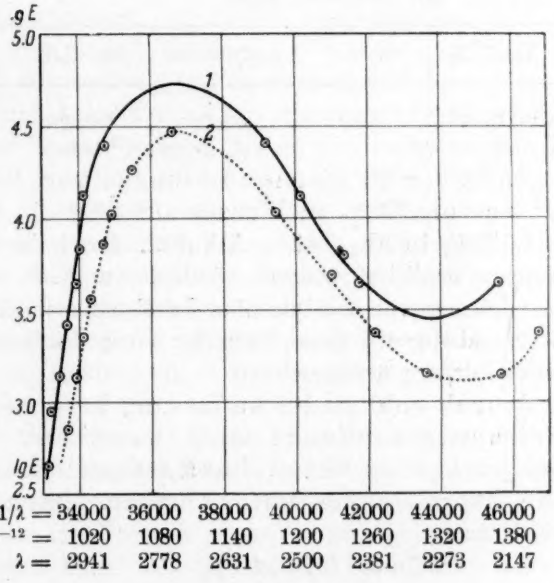


Fig. 11.

1 = Acetessigester $n/5000$, Natriumäthylat $n/400$ in absolutem Alkohol.
2 = Acetessigester $n/2000$, *NaOH* $n/100$ in Wasser.

Das Maximum liegt also bei derselben Wellenlänge, ist aber bei der alkoholischen Lösung bedeutend grösser.

8. Über die Ursache dieser Erscheinung gibt die Bromtitration Auskunft. Der Enolgehalt beträgt nämlich in stark alkalischen Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton in Wasser:

Acetessigester	*NaOH*	% Enol	Acetylaceton	*NaOH*	% Enol
1/10 norm.	1/10 norm.	100	1/100 norm.	1/20 norm.	102·8
1/100 „	1/10 „	101	1/100 „	1/20 „	103·2
1/100 „	1/10 „	102·1			

in 96 % Alkohol:

Acetessigester	*NaOH*	% Enol
1/50 norm.	1/10 norm.	116
1/50 „	1/10 „	120
1/100 „	1/10 „	120
1/100 „	1/10 „	122

in absolutem Alkohol mit Natriumäthylat:

Acetessigester	$NaOC_2H_5$	% Enol	Acetylaceton	$NaOC_2H_5$	% Enol
1/50 norm.	1/10 norm.	131·5	1/50 norm.	1/10 norm.	125·1
			1/50 „	1/10 „	125·2

Der Enolgehalt der alkalischen Lösungen von Acetessigester steigt also von 100 % in Wasser auf 120 % in 96 % Alkohol und auf 131 % in absolutem Alkohol. Damit ist bewiesen, dass beide Gruppen enolisiert werden können, was K. H. Meyer ja schon bei einer Lösung von Acetylaceton in Pyridin fand. Ebenso haben Scheiber und Herold diese Tatsache durch die Ozonspaltung bei verschiedenen Körpern nachgewiesen.

Wir sind danach wohl zu der Auffassung berechtigt, dass immer beide Gruppen enolisiert seien, wenn auch die eine Gruppe in viel geringerem Masse. Das Massenwirkungsgesetz muss hier wie überall seine Geltung haben. Danach muss also eine Verbindung

$$R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$$

als Keton, Enol′, Enol″ und Dienol vorhanden sein. Daraus erklärt sich auch die Schwierigkeit, bei der Verseifung von Acetylaceton mit Alkali die Gesetzmässigkeit herauszufinden. Wenn auch nur geringe Mengen von Dienolat vorhanden sind, dessen Verseifungsgeschwindigkeit aber sehr gross ist, so ist die Feststellung des Reaktionsverlaufes unmöglich, denn wir können die Menge des Dienolates nicht bestimmen.

Wie schon Scheiber und Herold nachgewiesen haben, wird die Elolisierungstendenz einer Gruppe $R'-C=O$ durch die Gruppe $R''-C=O$ beeinflusst. Wie ausserordentlich dieser Einfluss sein kann, haben wir durch Titration und Absorptionsmessung beim Acetessigester und beim acetessigsauren Natron in alkalischer Lösung nachgewiesen.

Während

$$CH_3-\underset{\displaystyle ONa}{\overset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5$$

zu 100% enolisiert ist und eine ausserordentlich starke Absorption besitzt, ist

$$CH_3-\underset{\displaystyle ONa}{\overset{|}{C}}=CH-COONa$$

nur zu 5% enolisiert und besitzt demgemäss eine viel geringere Absorption.

9. Die Absorption des Natracetessigesters.

In seiner Abhandlung über „Optische Effekte bei der Salzbildung organischer Säuren“ [1]) setzt H. Ley den bathochromen Effekt bei der Salzbildung der Enole in Parallele mit demjenigen der Phenole und Oxysäuren. Er kommt zur Schlussfolgerung: Dass diese optischen Effekte durch gewöhnliche Valenzbilder nicht darstellbar seien, sondern nur durch verschiedene Zustände der Chromophore, also mittelst der Elektronentheorie erklärt werden können.

Gegen die Aciform von Hantzsch bemerkt Ley folgendes:

1. Stark elektropositive Metalle zeigen wenig Neigung zu Komplexbildung.

2. Natracetessigester absorbiert in konzentrierter alkoholischer und verdünnter wässeriger Lösung ungefähr gleich, in Wasser ist er aber fast vollständig dissoziiert und daher ist Komplexbildung ausgeschlossen.

3. Enole und Phenole zeigen grosse Ähnlichkeit in bezug auf den bathochromen Effekt der Salzbildung, bei den Phenolen ist aber die Bildung von inneren Komplexsalzen ausgeschlossen.

4. *o*-Oxyzimtsäureester zeigt starken bathochromen Effekt; Komplexbildung ist aber wegen der Unbeständigkeit des Achtringes unmöglich.

Die Aufklärung dieser Verhältnisse bleibt also der Theorie der verschiedenen Zustände der Chromophore bzw. der Elektronentheorie vorbehalten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie (1920).

Zusammenstellung der Absorptionsspektren, deren Maxima und Minima.

Lösung	Maxima				Minima			
	log ε	ε	$\frac{1}{\lambda}$	λ	log ε	ε	$\frac{1}{\lambda}$	λ
Acetessigester in Hexan	3·90	8100	41000	2439	3·46	2900	46000	2174
Acetessigester in Äther	3·70	5100	41000	2439				
Acetessigester in Alkohol	3·28	1900	40700	2457				
Acetessigester in Wasser	2·08	120	39200	2551	1·79	62	43500	2353
Acetessigester in *NaOH*	4·48	30000	36800	2717	3·09	1240	44700	2237
Äthoxycrotonsäure in Hexan	4·25	18000	43700	2289	3·77	5900	49000	2041
Äthoxycrotonsäure in Wasser	4·25	18000	41800	2392				
Äthoxycrotonsäure in *NaOH*	4·25	18000	41800	2392				
Mesityloxyd in Hexan	4·14	14000	42600	2348				
Mesityloxyd in Alkohol	4·14	14000	42600	2348				
Mesityloxyd in Wasser	4·03	10800	41500	2410				
Mesityloxyd in *NaOH*	4·03	10800	41500	2410				
Crotonsäureester in Hexan	4·30	20000	50500	1980				
Diäthylacetessigester in Alkohol	2·68	480	44000	2272				
Diäthylacetessigester in Wasser	kein Maximum							
Acetylaceton in Hexan	4·08	12100	37200	2688				
Acetylaceton in Alkohol	4·02	10500	36700	2725				
Acetylaceton in Wasser	3·28	1900	36100	2770	2·42	264	44300	2258
Acetylaceton in *NaOH*	4·37	24000	34500	2898	2·77	590	42500	2353
Methylacetylaceton in Hexan	3·42	2640	34800	2873	1·97	95	43300	2310
Methylacetylaceton in Alkohol	3·42	2640	34800	2873				
Methylacetylaceton in Wasser	2·58	380	35000	2857	1·60	40	43200	2315
Aceton	1·25	18	37760	2648				
Essigsäure	1·55	35·5	48080	2080				

VI. Bestrahlung von Acetessigester und Acetylaceton in wässeriger Lösung mit einer Quecksilberdampflampe.

A. Acetessigester.

Die ausserordentliche Energie der ultravioletten Strahlen kann die verschiedensten Reaktionen hervorrufen, und es ist nicht anzunehmen, dass die Zersetzung in einheitlicher Richtung erfolgt. Ferner können die primären Zersetzungsprodukte wieder zersetzt werden.

1. Acetessigester wird durch ultraviolette Strahlen zersetzt, wobei eine, mit Phenolphthalein titrierbare Säure entsteht. Ferner entstehen bedeutende Mengen Essigester, welcher leicht durch seinen charakteristischen Geruch erkannt wird. Die entstehende Säure ist weder Kohlensäure noch Acetessigsäure, was sich mit Sicherheit durch die Titration mit Phenolphthalein ergibt. Titriert man nämlich die entstandene Säure mit Natronlauge bis zur Rotfärbung und erhitzt dann zum Kochen, so müsste sich die Kohlensäure verflüchtigen, die Acetessigsäure müsste sich in Aceton und Kohlendioxyd spalten. In beiden Fällen müsste die zugesetzte Natronlauge zurücktitriert werden können. Das ist aber (auch teilweise) nicht möglich. Folglich muss die entstandene Säure zur Hauptsache Essigsäure sein, was durch die Eisenchloridreaktion bestätigt wird und mit der Entstehung des Essigesters übereinstimmt. Wenn wir auch nicht behaupten wollen, dass die Reaktion einheitlich verläuft, so steht jedenfalls fest, dass keine Acetessigsäure entsteht, wie bei der Alkaliverseifung, sondern dass die Reaktion zur Hauptsache in Bildung von Essigsäure und Essigester besteht, welch letzterer wieder zum Teil verseift werden muss, denn die Azidität überschreitet den Betrag von 1 Mol Essigsäure pro 1 Mol Essigester.

2. Die Bestrahlung wurde in der Weise ausgeführt, dass eine $^1/_{100}$ norm. Lösung von Acetessigester in kohlensäurefreiem Wasser in einem dickwandigen, oben geschliffenen Glasgefäss, welches mit einer Quarzplatte bedeckt wurde, unter Kühlung den Strahlen der Quecksilberdampflampe ausgesetzt wurde. Die Dicke der bestrahlten Schicht betrug 1 cm, die Distanz von der Lampe 20 cm. Die Spannung betrug 75 Volt und die Stromstärke 1·6 Ampere.

In der folgenden Tabelle sind die ccm $^1/_{100}$ norm. Natronlauge angegeben, welche für 45 ccm $^1/_{100}$ norm. Acetessigester nach der angegebenen Zeit verbraucht wurden:

Bestrahlt Zeit in Stunden	Für 45 ccm $^1/_{100}$ norm. *Ac* wurden verbraucht ccm Natronlauge $^1/_{100}$ norm.
0	0·40
2	2·13
4	4·10
7	4·95
16	11·60
23	16·20
44	28·35
96	36·50
162	48·90

3. Verfolgt man die Reaktion durch die Messung der ultravioletten Absorption, so findet man eine Abnahme der Bande des Acetessigesters, während die Absorption im äussern Ultraviolett, wo die Bande der Essigsäure liegt, zunimmt. Die entsprechenden Kurven befinden sich auf Fig. 12. Hier wurde mit einer Lampe von 75 Volt und 4 Ampere bestrahlt (Distanz 15 cm). Nach 70 Stunden (Kurve 3) ergab die Titration pro 10 ccm Acetessigester $^1/_{50}$ norm. 8·4 ccm *NaOH* $^1/_{50}$ norm., die Zersetzung scheint also noch nicht vollständig zu sein.

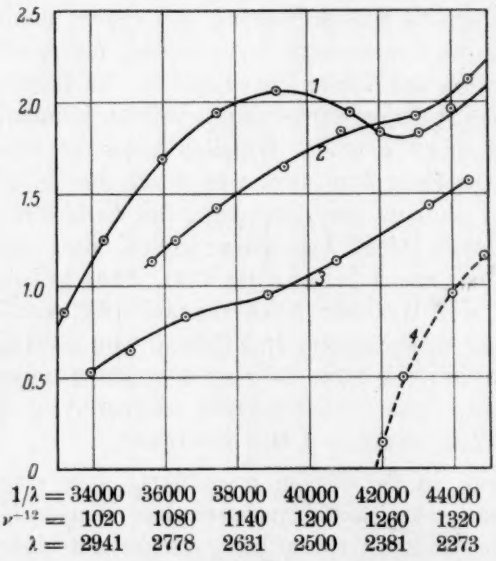


Fig. 12.

1 = Acetessigester in Wasser. 2 = Acetessigester in Wasser, 23 Std. bestrahlt mit einer Quecksilberdampflampe. 3 = Acetessigester in Wasser, 70 Std. bestrahlt mit einer Quecksilberdampflampe. 4 = Essigsäure.

4. Neben dieser Zersetzung ist am Anfang der Bestrahlung, wenn also die verseifte Menge im Vergleich mit der gesamten Menge noch unbedeutend ist, ganz deutlich eine ganz schwache Enolisierung des Acetessigesters zu bemerken. Dass es sich um eine Enolisierung handelt, wird dadurch klar, dass der Enolgehalt beim Stehen im Dunkeln wieder abnimmt.

Wegen der Enoltitration musste hier eine $^1/_{10}$ norm. Lösung des Acetessigesters verwendet werden. Es wurde sonst unter den gleichen Bedingungen bestrahlt wie unter 2. beschrieben:

(75 Volt, 1·6 Ampere, 20 cm Distanz.)

Bestrahlt Zeit in Stunden	ccm $^1/_{10}$ norm. *NaOH* pro 20 ccm $^1/_{10}$ norm. Acetessigester	ccm $^1/_{100}$ norm. Thios. pro 20 ccm $^1/_{10}$ norm. *Ac*
0	0·1	2·52
2	0·51	2·75
4	0·70	3·13
7	0·84	3·40
16	1·44	3·80
39	3·70	5·40
44	4·32	6·21

Nach der Bestrahlung 5 bis 10 Stunden im Dunkeln stehen lassen:

Bestrahlt Zeit in Stunden	ccm $^1/_{100}$ norm. Thios. pro 20 ccm $^1/_{10}$ norm. *Ac*
19	2·45
38	2·80
38	2·62
47	2·75

B. Acetylaceton.

1. Acetylaceton in wässeriger Lösung wird nach und nach vollständig zersetzt, wobei zur Hauptsache Essigsäure und Aceton entstehen. Daneben entstehen aber, vielleicht nur in geringen Mengen, unangenehm riechende Stoffe. Jedenfalls entsteht keine, beim Kochen zersetzliche oder zurücktitrierbare Säure. Ebenso entstehen keine Stoffe, welche starke Absorptionsbanden besitzen. Es entsteht pro 1 Mol Acetylaceton mehr als 1 Mol Säure, denn das Aceton wird weiter zersetzt.

Die Bestrahlung wurde genau ausgeführt, wie beim Acetessigester unter 2. angegeben.

Bestrahlt Zeit in Stunden	ccm *NaOH* $^1/_{100}$ norm. pro 20 ccm $^1/_{100}$ norm. *Aa*	ccm Thiosulfat $^1/_{100}$ norm. pro 20 ccm $^1/_{100}$ norm. *Aa*
0	4·91	7·15
4	6·20	6·66
8	7·08	5·90
18	9·35	5·10
43	21·35	3·54
89	26·40	0·70

2. Die starke Absorptionsbande des Acetylacetons nimmt viel schneller ab als diejenige des Acetessigesters. Nach 70 Stunden (75 Volt, 4 Ampere, Distanz 15 cm) ist von der Absorption des Acetylacetons nichts mehr zu sehen, während der Einfluss der Essigsäure auf die Absorption mehr hervortritt. Stark absorbierende Substanzen entstehen keine. Die Zersetzung tritt auch ein, wenn man das Gefäss mit Glas anstatt mit Quarz bedeckt, nur geht dann die Reaktion etwas langsamer, was aus den Kurven auf Fig. 13 ersichtlich ist.

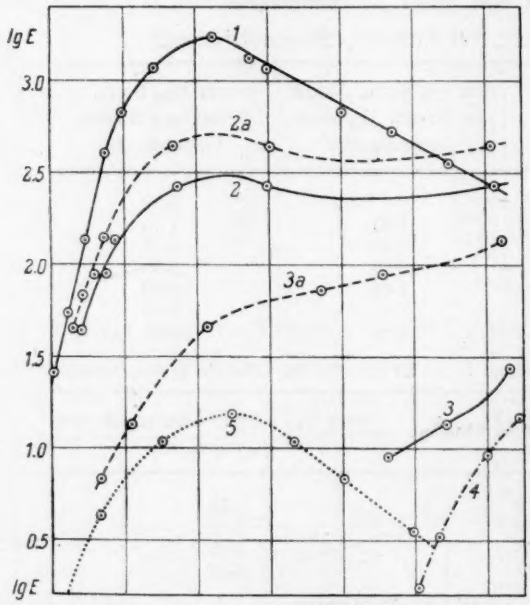


Fig. 13.

1 = Acetylaceton in Wasser. 2 = 23 Stunden durch Quarz bestrahlt. 2a = 23 Stunden durch Glas bestrahlt. 3 = 70 Stunden durch Quarz bestrahlt. 3a = 70 Stunden durch Glas bestrahlt. 4 = Essigsäure. 5 = Aceton.

Die Titration ergab nach 70 Stunden pro 10 ccm Acetylaceton $^1/_{50}$ norm. bei der Bestrahlung durch Quarz 10 ccm Natronlauge $^1/_{50}$ norm., durch Glas 7 ccm Natronlauge $^1/_{50}$ norm.

3. Der Enolgehalt sinkt bis zur vollständigen Zersetzung.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Alkalische Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton.

A. Anfangszustand.

1. Die Bromtitrationsmethode wurde durch eine kleine Ergänzung zur quantitativen Bestimmung von alkalischen Lösungen von Enolen brauchbar gemacht. Anstatt die alkalischen Lösungen anzusäuern und

dann mit Bromlösung zu versetzen, wobei ein grosser Teil des Enols ketisiert wird, setzt man direkt eine saure Bromlösung hinzu.

2. Auf diese Weise gelang es zum erstenmal nachzuweisen, dass wässerige Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton in überschüssigem Alkali 100—102% Enol enthalten.

In 96% Alkohol enthält Acetessigester je nach der Alkalikonzentration 116—122% Enol.

In absolutem Natriumäthylat enthaltendem Alkohol enthält Acetessigester 131%, Acetylaceton 125% Enol.

3. Da in den wässerigen Lösungen mit überschüssigem Alkali der Enolgehalt 100% fast nicht überschreitet, gilt für diese Lösungen das Beersche Gesetz, während für Lösungen mit weniger als 100% Enol sehr starke Abweichungen bestehen.

B. Verseifung von Acetessigester.

1. Acetessigester wird bei 25 und 35° durch Natronlauge quantitativ in acetessigsaures Natrium und Alkohol verseift.

2. Acetessigsaures Natrium ist in neutraler Lösung zu weniger als 0·1%, in stark alkalischer Lösung nur zu 5% enolisiert. Alkali bewirkt also auch hier eine starke Erhöhung des Enolgehaltes. Dieser kann aber den geringen Betrag von 5% nicht überschreiten. Die $COONa$-Gruppe übt also einen grossen Einfluss auf die Enolisierung der $CH_3—CO—CH_2$-Gruppe aus.

3. Die Acetessigsäure absorbiert (entsprechend ihrem minimalen Enolgehalt) noch schwächer als eine wässerige Lösung von Acetessigester, aber ähnlich. Die alkalische Lösung des Natriumsalzes absorbiert aber stärker, wieder entsprechend ihrem Enolgehalt.

4. Die Verseifung des Acetessigesters ist eine einfache, bimolekulare Reaktion.

C. Verseifung des Acetylacetons.

1. Acetylaceton wird durch Natronlauge vollständig in Essigsäure und Aceton verseift, wobei pro 1 Mol Acetylaceton 1 Mol Essigsäure entsteht.

2. Die Absorptionsbande des Acetylacetons verschwindet vollständig, wobei sich die Banden von Essigsäure und Aceton überlagern.

3. Es liegt bei dieser Verseifung kein einfacher Reaktionsmechanismus vor.

4. Bei der Verseifung von Acetessigester und Acetylaceton wird die Leitfähigkeit nur minimal verändert. Diese Enole sind also ebenso stark dissoziiert wie Natriumacetat. Komplexbildung ist ausgeschlossen.

II. Bestrahlung von wässerigen Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton mit einer Quecksilberdampflampe.

A. Acetessigester.

1. Acetessigester wird durch ultraviolette Strahlen vollständig zersetzt und zwar zur Hauptsache in Essigester und Essigsäure. Die Absorptionsbande des Acetessigesters verschwindet, während diejenige der Essigsäure hervortritt.

2. Acetessigester wird durch ultraviolette Strahlen schwach enolisiert.

B. Acetylaceton.

Acetylaceton wird auch vollständig zersetzt, wobei zur Hauptsache Essigsäure und Aceton entstehen, welches aber wieder zum Teil in Säure zersetzt wird. Die Absorptionsbande des Acetylacetons verschwindet, wobei diejenige der Essigsäure hervortritt.

III. Die Absorptionsspektren.

1. Es wurden die ultravioletten Absorptionsspektren von Acetessigester, Acetylaceton und ähnlich gebauten Körpern (Äthoxycrotonester, Mesityloxyd, Crotonester, Diäthylacetessigester, Methylacetylaceton) quantitativ in verschiedenen Lösungen gemessen.

2. Die Enolform des Acetessigesters besitzt eine sehr starke Bande ($\varepsilon = 18000$) bei etwa $\lambda = 2400$ Å.

Diese Bande entspricht der Äthylengruppe, denn sie wird bei allen Körpern mit $C = C$ gefunden. Deren Lage wird durch die daneben stehenden Gruppen bestimmt. Bei Crotonester liegt sie z. B. bei $\lambda = 1980$ Å, beim Äthoxycrotonester bei 2289 Å und beim Mesithyloxyd bei 2348 Å.

3. Die Enolform des Acetylacetons besitzt ebenso eine starke Bande bei $\lambda = 2700$ Å. Die Lage wird durch die Wirkung der Karbonylgruppe bestimmt.

4. Die Ketoform des Acetessigesters besitzt wie alle Ketone eine schwache Bande bei $\lambda = 2700$ Å und $\varepsilon = 100$. Desgleichen die Ketoform des Acetylacetons.

5. Die quantitative Bestimmung der molekularen Absorptionskoeffizienten in verschiedenen Lösungen erlaubt eine quantitative Berechnung des Enolgehaltes. Zur Berechnung müssen die Maxima und nicht die ε-Werte für gleiche Wellenlängen verwendet werden.

6. Acetessigester zeigt in Dampfform eine kontinuierliche Bande ohne Feinstruktur. Die Lage und Intensität der Bande entsprechen dem Enolgehalt des Acetessigesters im flüssigen Zustand.

Zürich, Institut für physikalische Chemie an der Universität.

Über die Oxydationspotentiale der Molybdän- und Wolfram-Oktocyanide [1].

Von

Oscar Collenberg.

(Eingegangen am 25. 2. 24.)

1. Einleitung.

Bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf niedere Molybdän- und Wolframverbindungen bekommt man 4-wertige komplexe Cyanide vom Typus $K_4R(CN)_8$, wo R ein Atom *Mo* oder *W* bezeichnet [2]. Wenn man diese Verbindungen mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung behandelt, so werden sie, wie ich früher gezeigt habe [3], zu 5-wertigen Cyaniden vom Typus $K_3R(CN)_8$ oxydiert. Sowohl diese als die eben erwähnten Verbindungen sind sehr stark komplex, und in ihren wässerigen Lösungen also hauptsächlich in K-Ionen und ein negatives Komplexion dissoziiert, das also bei den Cyaniden $K_4R(CN)_8$ 4-wertig, bei $K_3R(CN)_8$ dagegen 3-wertig ist. Die starke Komplexität der $R(CN)_8$-Ionen ist schon aus ihren analytischen Reaktionen zu ersehen. So z. B. sind weder verdünnte Säuren noch Silbersalze im Stand, eine Abspaltung von Cyanionen zu bewirken, ja die 4-wertigen Cyanide werden nicht einmal von Merkurisalz-Lösungen bei Zimmertemperatur zersetzt. Die 5-wertigen dagegen erleiden beim Erhitzen damit eine allmähliche Zersetzung unter Bildung von $Hg(CN)_2$, und diese Spaltung vollzieht sich viel leichter bei der Molybdän- als bei der Wolframverbindung. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 oder konz. HNO_3 werden auch die 4-wertigen Cyanide völlig zerlegt.

[1] Der hauptsächliche Inhalt dieser Arbeit wurde in einem Vortrag an der 17. Skandinavischen Naturforscher-Versammlung in Gotenburg 9—14. Juli 1923 mitgeteilt.

[2] Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 148 (1906); **88**, 49 (1914).

[3] Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 917 (1914).

Diese komplexen Cyanide geben also bei ihrer Dissoziation zwei valenzisomere Ionen $R(CN)_8'''$ und $R(CN)_8''$, die sowie in ihrer gegenseitigen Beziehung als auch in vielen Reaktionen an die Ferro- bzw. Ferri-Cyanionen erinnern. So z. B. machen die 5-wertigen Cyanide sowie in neutraler als in saurer Lösung aus KJ momentan Jod frei nach der Gleichung:

$$2\,R(CN)_8''' + 2\,J' \rightleftarrows 2\,R(CN)_8'''' + J_2,$$

was uns ein bequemes Verfahren zu ihrer quantitativen Bestimmung gibt. Bei den Molybdäncyaniden verläuft diese Umsetzung gemäss ihrem höheren Oxydationspotential praktisch vollständig, so dass das freigemachte Jod glatt mit Thiosulfat titriert werden kann, beim Wolfram dagegen ist das Gleichgewicht zwar nach der rechten Seite stark verschoben, liegt jedoch in dem analytisch messbaren Gebiet, weshalb man bei direkter Titration die letzten Anteile der Thiosulfatlösung tropfenweise zugeben muss, bis keine weitere Nachbläuung eintritt. Um diesen Übelstand zu vermeiden, setzt man vor der Titration am besten ein wenig Zinksulfat hinzu, das mit $W(CN)_8''''$ ein schwerlösliches, mit $W(CN)_8'''$ dagegen ein ziemlich leicht lösliches Zinkwolframcyanid gibt, wodurch das Gleichgewicht so viel nach rechts verschoben wird, dass praktisch alles Wolfram als $W(CN)_8''''$ vorliegt.

Durch andere Reduktionsmittel wie SO_2, H_2S u. a., werden die 5-wertigen Cyanide glatt zu 4-wertigen reduziert. Von etwas grösserem Interesse dürfte es sein, dass sie durch eine alkalische H_2O_2-Lösung unter O_2-Entwicklung quantitativ in die niedrigeren Cyanide übergeführt werden, was ja auch mit Ferricyankalium der Fall ist[1]). Diese Ähnlichkeit mit den Eisencyaniden ist jedoch nicht eine vollständige. Denn einerseits sind die *Mo*- und *W*-Cyanide, wie schon aus dem Obigen zu ersehen ist, viel stärker komplex als jene, andererseits ist auch ihre oxydierende Wirkung grösser als die des roten Blutlaugensalzes. Dies geht besonders aus dem Verhalten der 5-wertigen Cyanide gegenüber Alkali hervor. Eine Lösung von $K_3Mo(CN)_8$ in 1—2 norm. KOH ist nicht einmal bei Zimmertemperatur beständig, sondern geht unter Sauerstoffentwicklung in $K_4Mo\,CN)_8$ nach dem folgenden Schema über:

$$2\,Mo(CN)_8''' + 2\,OH' \rightleftarrows 2\,Mo(CN)_8'''' + H_2O + O.$$

Die entsprechende *W*-Verbindung gibt unter denselben Versuchsbedingungen zwar keine spontane O_2-Entwicklung, bringt man aber ein glattes Platinblech in die Lösung, so bekommt es sofort einen Belag

[1]) Grube, Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums, Stuttgart 1913, S. 95.

von Sauerstoff, und gleichzeitig macht sich die Reduktion zu 4-wertigem Cyanid merkbar. Eine alkalische Lösung von $K_3Fe(CN)_6$ dagegen gibt auch in Gegenwart von *Pt* keine O_2-Entwicklung. Beim Kochen tritt zwar eine Zersetzung ein, dieser Vorgang scheint aber nach Grube[1]) sehr verwickelt zu sein.

Es ist schon aus den obigen Reaktionen ersichtlich, dass der gegenseitige Übergang der zwei isomeren $R(CN)_8$-Ionen in einander ohne eine Spaltung des Komplexes stattfindet. Formal bedeutet also die Oxydation bzw. die Reduktion nur eine Ladungsänderung des Komplexions nach der folgenden Gleichung:

$$R(CN)_8''' + F \underset{\text{Reduktion}}{\overset{\text{Oxydation}}{\rightleftarrows}} R(CN)_8''.$$

Sowie die glatte Umwandlung dieser isomeren Komplexionen in einander als auch ihre grosse Stabilität machte es zu einer interessanten Aufgabe, ihr Oxydationspotential zu bestimmen und dies um so mehr, als man bei einer derartigen Untersuchung erwarten könnte, einige der Eigentümlichkeiten, die man früher bei dem Potential der Eisencyanide beobachtet hatte, hier wiederzufinden.

2. Ausgangsmateriale.

Die meisten Versuche in der vorliegenden Arbeit beziehen sich auf die Wolframcyanide. Nur zum Vergleich werden am Schluss einige Messungen über *Mo*-Cyanide gegeben. Zur Darstellung von $K_4W(CN)_8$ wurde eine Lösung von Kaliumwolframat in konz. Salzsäure elektrolytisch an einer *Pb*-Kathode nach einer von mir und A. Guthe[2]) gegegebenen Methode reduziert. Das dabei gewonnene Chlorid $K_3W_2Cl_9$ wurde mit Kaliumcyanid umgesetzt und das erhaltene Rohprodukt nach früheren Angaben[3]) durch mehrmalige Umkristallisation aus verdünnter KCN-Lösung und endlich durch Ausfällung mit Alkohol gereinigt. Das 5-wertige Cyanid wurde durch Oxydation von $K_4W(CN)_8$ in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat, Ausfällen mit $AgNO_3$ und Umsetzen des Silbersalzes mit KCl gewonnen[4]).

Zur Darstellung von $K_4Mo(CN)_8$ wurde nach Rosenheim[5]) Molybdänsäure mit Rhodanwasserstoffsäure reduziert, die Lösung mit Pyridin

[1]) Loc. cit., S. 101.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1924.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 49 (1914).

[4]) Olsson Collenberg, Diss., Upsala 1914, S. 85. — Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 919 (1914).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 148 (1906).

versetzt, das dabei abgeschiedene *Mo*-Rhodanid mit *KCN* behandelt und das Rohprodukt durch mehrmalige Umkristallisation aus Wasser gereinigt. Hieraus wurde dann $K_3Mo(CN)_8$ in analoger Weise wie die entsprechende *W*-Verbindung erhalten.

3. Versuchsanordnung.

Das Oxydationspotential der *W*- und *Mo*-Oktocyanide wurde in üblicher Weise durch die Bestimmung der elektromotorischen Kraft galvanischer Ketten von dem folgenden Typus erhalten:

Hg | *HgCl*, 1 norm. *KCl* | gesättigt. *KCl* | $K_4R(CN)_8 + K_3R(CN)_8$ | *Pt*.

Das Element besteht also aus einer norm.-Kalomelelektrode und einer „Oxydationselektrode". Die Messung wurde nach der üblichen Kompensationsmethode mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument ausgeführt. Um das Flüssigkeitspotential zu eliminieren, wurde als Zwischenelektrolyt eine gesättigte *KCl*-Lösung eingeschaltet, deren Verbindung mit den Einzelelektroden durch zwei elektrolytische Heber hergestellt wurde, die mit denselben Lösungen wie die zugehörigen Elektroden gefüllt waren, wodurch eine Verunreinigung der Elektroden-Lösungen durch Diffusion ausgeschlossen war. Zur Kontrolle wurden auch bei einigen Versuchen Messungen mit einer halbgesättigten *KCl*-Lösung als Zwischenelektrolyt gemacht, um in dieser Weise nach dem bekannten Verfahren von Bjerrum[1]) eine noch bessere Elimination der Flüssigkeitspotentiale zu erzielen. Die dabei erhaltene Korrektion lag jedoch meistens binnen den Fehlergrenzen.

Als Elektrodenmaterial in der Oxydationselektrode kamen zur Verwendung platiniertes Platin, Gold und platiniertes Gold, die im allgemeinen völlig übereinstimmende Werte ergaben. Bei den meisten Versuchen zeigten sich jedoch Gold und platiniertes Gold besser, weil sich die Potentiale an diesen schneller als an Platin einstellen. In sehr verdünnten Lösungen der reinen Cyanide, wo die Summe ihrer Konzentrationen $< 0{\cdot}005$ Mol pro Liter ist, gibt Gold nicht mehr reproduzierbare Werte. Dagegen kann man mit platinierten Elektroden gute Werte auch in 0·001 molaren Lösungen, ja unter geeigneten Versuchsbedingungen sogar bei einer noch niedrigeren Konzentration erzielen. Es ist übrigens zu bemerken, dass sich die Potentiale in verdünnten Lösungen weit besser einstellen, wenn gleichzeitig auch andere Salze wie z. B. *KCl* zugegen sind. In diesem Falle kann man auch Goldelektroden bis zu einer totalen Cyanidkonzentration von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 429 (1905).

0·001 Mol pro Liter hinab verwenden. — Es ist nun sehr interessant, dass man im grossen und ganzen dieselben Erfahrungen bei früheren Versuchen über das Potential der Eisencyanide gemacht hat[1]).

Alle Messungen wurden im Thermostat ausgeführt, die meisten bei 0°, einige daneben bei 25°, um eine Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Elemente zu ermöglichen. Wegen der verhältnismässig grossen Lichtempfindlichkeit der 5-wertigen Cyanide mussten sowohl die synthetischen Arbeiten als auch die Potentialmessungen bei gedämpftem Licht durchgeführt werden.

Zur Berechnung der gesuchten Oxydationspotentiale sind alle Messungen im folgenden auf die 1 norm.-Wasserstoffelektrode bei 18° als Nullpunkt bezogen. Unter dieser Voraussetzung ist also für die 1 norm.-Kalomelelektrode bei 18° $\varepsilon = +0{\cdot}286$ Volt zu setzen[2]), und da ihr Temperaturkoeffizient nach Richards[3]) 0·61 Millivolt pro Grad beträgt, so wird ihr Potential bei $0° = 0{\cdot}275_0$ und bei $25° = 0{\cdot}290_2$. Bei allen Versuchen war die Oxydationselektrode positiv gegenüber der Kalomelelektrode.

4. Theorie und Resultate.

a) Das Oxydationspotential einer reinen Cyanidlösung.

Das Potential einer Lösung der zwei valenzisomeren $R(CN)_8$-Ionen ist bekanntlich durch folgende Formel gegeben:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[R(CN)_8'''']}{[R(CN)_8''']},$$

wo R, T und F die gewöhnliche Bedeutung haben, die eingeklammerten Ausdrücke die Konzentrationen der $R(CN)_8$-Ionen bezeichnen, und ε_0 eine Konstante ist, die nach der Formel dasjenige Potential bezeichnet, wo die Konzentrationen der Komplexionen gleich sind.

Nach der Einsetzung der numerischen Werte für R, T und F und Übergang zu Briggschen Logarithmen bekommt man für das Potential bei 0°

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{\cdot}0541 \log \frac{[R(CN)_8''']}{[R(CN)_8''']}. \qquad (1)$$

Nach dieser Formel sollte das Potential nur von dem Verhältnis der Ionenkonzentrationen bestimmt werden, aber von ihren absoluten Beträgen unabhängig sein. Wenn man also ε_0 aus dem gemessenen

[1]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 46 (1914).
[2]) Vgl. z. B. Förster, Elektrochemie, 3. Aufl., S. 179.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 49 (1897).

Potential und den Ionenkonzentrationen nach (1) berechnete, so wäre ε_0 bei einer gegebenen Temperatur eine von der Verdünnung ganz unabhängige Konstante, die man zweckmässig als das Normalpotential der Oktocyanide bezeichnen könnte.

Bei der Anwendung der obigen Formel stösst man jedoch auf die Schwierigkeit, dass man ohne mehr oder weniger willkürliche Annahmen über den Dissoziationszustand der Cyanide die Konzentration der freien $R(CN)_8$-Ionen nicht berechnen kann. So z. B. kann eine Berechnung derselben aus Leitfähigkeitsmessungen nur unter der Voraussetzung richtige Resultate geben, dass keine intermediären Ionen wie $[K_3R(CN_8)]'$, $[K_2R(CN_8)]''$ usw. vorhanden sind, welche Voraussetzung nach der klassischen Dissoziationstheorie kaum zutreffen dürfte.

Nun zeigen aber die untenstehenden Versuche (Tabelle 1), dass man einen konstanten Wert für ε_0 bekommt, wenn man in (1) statt der Ionenkonzentration die totale Konzentration an 5-wertigem bzw. 4-wertigem Cyanid einsetzt. Bezeichnet man diese mit C_5 bzw. C_4, so bekommt man

$$\varepsilon = \varepsilon_0' + 0{\cdot}0541 \log \frac{C_5}{C_4} \cdot \qquad (2)$$

Diese Formel behält, wie die Versuche in den Tabellen 2—7 zeigen, ihre Gültigkeit für jeden einzelnen Wert der totalen Cyanidkonzentration $(C_5 + C_4)$ von 0·1 bis 0·002 Mol pro Liter mit der Beschränkung aber, dass die aus der Formel berechnete Grösse ε_0' nicht länger konstant bleibt, sondern mit der totalen Cyanidkonzentration in der Weise variiert, dass sie bei steigender Verdünnung weniger positiv wird, und dabei gegen einen Grenzwert geht, wie am besten aus der Übersichtstabelle 8 zu ersehen ist.

In den untenstehenden Tabellen bezeichnet:

C_5 = die totale Konzentration von $K_3W(CN)_8$,
C_4 = „ „ „ „ $K_4W(CN)_8$,
π = die gemessene EMK der Kette,
ε = das daraus berechnete Oxydationspotential,
ε_0' = die nach der Formel (2) berechnete „Konstante“,
$\varepsilon_{ber.}$ = das nach der unten gegebenen Formel (5) berechnete Oxydationspotential.

Einen ähnlichen Gang in den nach der Formel (2) berechneten ε_0'-Werten bei steigender Verdünnung wurde auch bei den Eisencyaniden von E. Müller[1]) beobachtet. Wenn man davon ausgeht, dass der Vor-

[1]) Loc. cit.

Tabelle 1.

$C_5 + C_4 = 0.0964$ Mol pro Liter.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0	$\varepsilon_{ber.}$
$^9/_1$	0·3460	0·6210	0·5694	0·6211
$^4/_1$	0·3283	0·6033	0·5707	0·6021
$^7/_3$	0·3125	0·5875	0·5676	0·5894
1	0·2931	0·5681	0·5681	0·5695
$^3/_7$	0·2732	0·5482	0·5681	0·5496
$^1/_4$	0·2628	0·5378	0·5704	0·5369
$^1/_9$	0·2426	0·5176	0·5692	0·5179
			Mittel:	0·5691

Tabelle 2.

$C_5 + C_4 = 0.0482$ Mol pro Liter.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0	$\varepsilon_{ber.}$
$^9/_1$	0·3329	0·6079	0·5563	0·6076
$^3/_2$	0·2908	0·5658	0·5563	0·5655
1	0·2810	0·5560	0·5560	0·5560
$^2/_3$	0·2714	0·5464	0·5559	0·5465
$^1/_9$	0·2294	0·5044	0·5560	0·5044
			Mittel:	0·5561

Tabelle 3.

$C_5 + C_4 = 0.0241$ Mol pro Liter.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0	$\varepsilon_{ber.}$
$^9/_1$	0·3220	0·5970	0·5454	0·5968
$^3/_2$	0·2796	0·5546	0·5451	0·5547
1	0·2705	0·5455	0·5455	0·5452
$^2/_3$	0·2605	0·5355	0·5450	0·5357
$^1/_9$	0·2186	0·4936	0·5452	0·4936
			Mittel:	0·5452

Tabelle 4.

$C_5 + C_4 = 0.01205$ Mol pro Liter.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0	$\varepsilon_{ber.}$
$^9/_1$	0·3138	0·5888	0·5372	0·5884
$^3/_2$	0·2716	0·5466	0·5371	0·5463
1	0·2624	0·5374	0·5374	0·5368
$^2/_3$	0·2524	0·5274	0·5369	0·5273
$^1/_9$	0·2110	0·4860	0·5376	0·4852
			Mittel:	0·5373

Tabelle 5.

$C_5 + C_4 = 0.00602$ Mol pro Liter.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0	$\varepsilon_{ber.}$
$^9/_1$	0·3066	0·5816	0·5300	0·5816
$^3/_2$	0·2648	0·5398	0·5303	0·5395
$^2/_3$	0·2457	0·5207	0·5302	0·5205
$^1/_9$	0·2032	0·4782	0·5298	0·4784
			Mittel:	0·5301

Tabelle 6.

$C_5 + C_4 = 0.00301$ Mol pro Liter.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0	$\varepsilon_{ber.}$
$^9/_1$	0·3008	0·5758	0·5242	0·5762
$^3/_2$	0·2595	0·5345	0·5250	0·5341
$^2/_3$	0·2406	0·5156	0·5251	0·5151
$^1/_9$	0·1975	0·4725	0·5241	0·4730
			Mittel:	0·5246

Tabelle 7.

$C_5 + C_4 = 0.00151$ Mol pro Liter.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0	$\varepsilon_{ber.}$
$^9/_1$	0·2971	0·5721	0·5205	0·5720
1	0·2452	0·5202	0·5202	0·5204
$^1/_9$	0·1937	0·4687	0·5203	0·4688
			Mittel:	0·5203

Tabelle 8.

$C_5 + C_4$	ε'_0	Differenz Millivolt
$1 \cdot 0.0964$	0·5691	
		13·0
$^1/_2 \cdot 0.0964$	0·5561	
		10·9
$^1/_4 \cdot 0.0964$	0·5452	
		7·9
$^1/_8 \cdot 0.0964$	0·5373	
		7·2
$^1/_{16} \cdot 0.0964$	0·5301	
		5·5
$^1/_{32} \cdot 0.0964$	0·5246	
		4·3
$^1/_{64} \cdot 0.0964$	0·5203	

gang $R(CN)_8''' + F \rightleftarrows R(CN)_8''$ potentialbestimmend ist, so bedeutet die Gültigkeit von (2) bei einer konstanten Gesamtkonzentration $(C_5 + C_4)$ unter diesen Bedingungen, dass

$$\frac{[R(CN)_8'']}{[R(CN)_8''']} = k \cdot \left(\frac{C_5}{C_4}\right) \tag{3}$$

ist, wo k einen Proportionalitätsfaktor bezeichnet. Diese Beziehung (3) ist jedoch eine rein empirische, denn es scheint mir schwierig, dieselbe aus dem vorliegenden Dissoziationszustand zwanglos nach der klassischen Dissoziationstheorie zu erklären. Im Sinne der Gleichung (3) ist denn die Abhängigkeit der ε_0'-Werte von der Gesamtkonzentration bei konstantem $\frac{C_5}{C_4}$ auf eine Veränderung des Proportionalitätsfaktors k mit der Verdünnung zurückzuführen. Dies erscheint ja auch sehr plausibel, denn in einer gegebenen Lösung muss, wie E. Müller bei den Eisencyaniden bemerkt[1]), das Verhältnis der Ionenkonzentrationen mit steigender Verdünnung in die Richtung verschoben werden, dass die quaternäre Dissoziation von $K_4R(CN)_8$ die ternäre von $K_3R(CN)_8$ mehr und mehr einholt, was nach (3) eine Verminderung von k bewirkt.

In sehr grossen Verdünnungen, wo $C_5 + C_4 < 0{\cdot}001$ Mol pro Liter wird, behält Formel (2) nicht länger ihre Gültigkeit. Bei einer so niedrigen Konzentration geben aber die verschiedenen Elektrodenmaterialen nicht mehr übereinstimmende Potentialwerte. Die Differenzen zwischen Gold und Platin sind grösser, je grösser $\frac{C_5}{C_4}$ wird, und steigen auch mit der Verdünnung, wobei Platin immer einen mehr positiven Wert als Gold gibt, genau wie Müller[1]) bei den Eisencyaniden gefunden hat. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Abweichungen von der Formel (2) bei diesen niedrigen Konzentrationen darauf beruhen, dass die Elektroden nicht mehr auf den potentialbestimmenden Vorgang ansprechen.

Die Gültigkeit der Formel (2) bei einer konstanten Gesamtkonzentration $(C_5 + C_4)$ sowie die Veränderung von ε_0' mit der Verdünnung können nun auch leicht erklärt werden, wenn man in Übereinstimmung mit der neueren Auffassung über die starken Elektrolyte[2]) annimmt, dass die Cyanide $K_4[R(CN)_8]$ und $K_3[R(CN)_8]$ in verdünnter Lösung vollständig in $K^{\cdot}$- und $[R(CN)_8]$-Ionen dissoziiert sind. Bezeichnet man den Aktivitätskoeffizienten für $R(CN)_8''$ mit f_3 und für $R(CN)_8'''$ mit f_4,

[1]) Loc. cit.

[2]) Vgl. z. B. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 32 (1918). — Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305 (1923).

so geht unsere Grundformel (1) in folgende über;

$$\varepsilon = \varepsilon_0'' + 0{\cdot}0541 \log \frac{f_3 \cdot C_5}{f_4 \cdot C_4}$$

oder

$$\varepsilon = \varepsilon_0'' + 0{\cdot}0541 \log \frac{C_5}{C_4} + 0{\cdot}0541 (\log f_3 - \log f_4).$$

Setzt man provisorisch für die Aktivitätskoeffizienten:

$$\log f_3 = -k' \sqrt[3]{C} \text{ und } \log f_4 = -k'' \sqrt[3]{C},$$

wo C die Gesamtkonzentration in Mol pro Liter ($= C_5 + C_4$) bezeichnet, so bekommt man:

$$\varepsilon = \varepsilon_0'' + k \sqrt[3]{C} + 0{\cdot}0541 \cdot \log \frac{C_5}{C_4}, \tag{4}$$

wo k statt $0{\cdot}0541$ $(k'' - k')$ steht[1]).

Bei einer konstanten Gesamtkonzentration $(C_5 + C_4)$ wird diese Formel mit (2) identisch, wenn man $\varepsilon_0'' + k \sqrt[3]{C} = \varepsilon_0'$ setzt, eine Beziehung, die uns auch die Abhängigkeit des Potentials von der Verdünnung gibt. Im Gegensatz zu ε_0' ist also ε_0'' **von der Gesamtkonzentration der Cyanide ganz unabhängig.**

Aus den Tabellen 1—7 bekommt man für k in (4) den Wert $k = 0{\cdot}1429$, was als Mittel für ε_0'' $0{\cdot}504$ Volt gibt. Durch Einsetzen in (4) erhalten wir für das Oxydationspotential der reinen Wolframoktocyanide bei 0°:

$$\varepsilon = 0{\cdot}504 + 0{\cdot}1429 \sqrt[3]{C_5 + C_4} + 0{\cdot}0541 \log \frac{C_5}{C_4} \cdot \tag{5}$$

Die nach dieser Formel berechneten Potentiale sind in der Kolumne 5 der obigen Tabellen 1—7 unter $\varepsilon_{ber.}$ angegeben. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Potentialen ist sehr gut. Die Abweichung beträgt in den Tabellen 2—7 höchstens 0·8 Millivolt, in Tabelle 1 1·9 Millivolt.

Oben wurde provisorisch für den Aktivitätskoeffizienten

$$\log f = -k \sqrt[3]{C}$$

angenommen, wo C die Gesamtkonzentration der Cyanide in Mol pro Liter bezeichnet, während z. B. Bjerrum[2])

$$\log f = -k \sqrt[3]{\text{Äquivalentkonz.}}$$

[1]) k ist positiv, denn nach der Theorie muss die Aktivitätskonstante (k'') eines 4-wertigen Ions grösser als die eines 3-wertigen (k') in derselben Lösung sein.

[2]) Loc. cit.

setzt[1]). Für alle Lösungen, wo $\frac{C_5}{C_4}$ unveränderlich bleibt, die Verdünnung dagegen variiert, ist es natürlich praktisch ganz gleich, ob man mit dem einen oder anderen dieser Ausdrücke rechnet, denn unter diesen Bedingungen behält ja der Äquivalentfaktor $E\left(=\frac{\text{Äquivalentkonz.}}{\text{Mol. Konz.}}\right)$ immer denselben Wert, und beim Übergang zu Äquivalentkonzentrationen braucht man nur in (5) statt $k = 0{\cdot}1429$ $k_1 = 0{\cdot}1429 \cdot E^{-1/3}$ zu setzen. Betrachtet man aber Lösungen, wo die molare Gesamtkonzentration der Cyanide $(C_5 + C_4)$ unverändert bleibt, während ihr Verhältnis $\frac{C_5}{C_4}$ dagegen variiert, so zeigen die Versuche in den Tabellen 1—7, dass in der Formel (4) $\varepsilon_0'' + k\sqrt[3]{C_5 + C_4}$ einen konstanten Wert behält. Wenn man nun in diesem Falle zu Berechnung der Aktivitätskoeffizienten die Äquivalentkonzentration benutzt, so kann, da der Äquivalentfaktor mit $\frac{C_5}{C_4}$ variiert, k in (4) nicht länger unverändert bleiben, sondern muss sich etwa der dritten Wurzel aus dem Äquivalentfaktor umgekehrt proportional verändern. Eine Veränderung von k mit dem Verhältnis $\frac{C_5}{C_4}$ ist auch a priori zu erwarten, denn k ist ja von den Aktivitätskonstanten k' und k'' bestimmt, die ihrerseits von der Valenz und dem Konzentrationsverhältnis der anwesenden Ionen beeinflusst werden[2]). Zur Aufklärung dieser Frage wäre eine experimentelle Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten der $R(CN)_8$-Ionen in Lösungen mit Ionen verschiedener Wertigkeit wünschenswert. Vorläufig habe ich daher vorgezogen, mit dem rein empirischen Ausdruck

$$\log f = -k\sqrt[3]{C_5 + C_4}$$

für den Aktivitätskoeffizienten zu rechnen, da, wie oben erwiesen die Versuchsresultate damit sehr gut wiedergegeben werden können.

---

[1]) Vor ein paar Jahren hat Brönsted (Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 942) für den Aktivitätskoeffizienten einen Ausdruck: $-\log f = a\sqrt{C} + b \cdot C$ vorgeschlagen, wo C die Konzentration ist, a und b Konstanten bezeichnen. Die Verwendung dieser Formel im vorliegenden Falle, wo mehrere verschiedenwertige Ionen vorhanden sind, stösst jedoch vorläufig auf Schwierigkeiten. — Ganz neuerdings haben auch Debye und Hückel (Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305) gezeigt, dass $\log f$ bei genügend kleiner Konzentration durch eine Quadrat-Wurzelfunktion auszudrücken ist. Über ein grösseres Konzentrationsintervall hat sich jedoch die obige Formel von Bjerrum als eine Interpolationsformel sehr gut bewährt.

[2]) Vgl. z. B. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 422 (1923).

Wie oben erwähnt, wird der Aktivitätskoeffizient von der Gesamtkonzentration bestimmt. Wenn man daher als Lösungsmittel statt Wasser eine konzentrierte Lösung eines indifferenten Salzes, wie z. B. *KCl* nimmt, so wird die totale Cyanidkonzentration $(C_5 + C_4)$ klein im Verhältnis zu der *KCl*-Konzentration. Die Veränderung der Gesamtkonzentration bei einer Änderung von $(C_5 + C_4)$ wird daher ziemlich klein, und es wäre daher zu erwarten, das $\varepsilon_0'' + k\sqrt[3]{C}\,(= \varepsilon_0')$ hier viel weniger von der totalen Cyanidkonzentration beeinflusst würde, als in einer reinen wässerigen Cyanidlösung der Fall ist. Die Versuche in Tabelle 9 bestätigen diese Annahme. Als Lösungsmittel wurde 1·5 norm.-*KCl* verwendet. Bei einer Änderung in $(C_5 + C_4)$ von 0·02 bis 0·00016 Mol pro Liter bleibt ε_0' praktisch konstant, und die totale Variation in ε_0' in dem ganzen untersuchten Gebiet beträgt etwa 3 Millivolt, oder nur 6% der in einer reinen wässerigen Lösung zu erwartenden Veränderung, was die Anwendbarkeit der oben gegebenen Betrachtungsweise zeigt.

Tabelle 9.

$C_5 + C_4$	$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε_0'
0·0986	3/2	0·3440	0·6190	0·6095
0·0986	2/3	0·3252	0·6002	0·6097
0·0197	7/3	0·3523	0·6273	0·6074
0·0197	3/7	0·3128	0·5878	0·6077
0·00394	7/3	0·3514	0·6264	0·6065
0·00079	7/3	0·3515	0·6265	0·6066
0·00016	7/3	0·3513	0·6263	0·6064

E. Müller hat einige ähnliche Versuche mit Ferro- und Ferricyankalium gemacht[1]), indem er als Lösungsmittel 1 norm. *KCl* benutzte. Von einer totalen Cyanidkonzentration = 0·05 Mol pro Liter ab zeigte sich ε_0' als von der Verdünnung praktisch unabhängig. Es schien mir daher von Interesse, die Anwendbarkeit der oben entwickelten Formel zur Berechnung der Abhängigkeit des Potentials von der Verdünnung auch bei den Eisencyaniden zu prüfen. In Tabelle 10 sind einige Messungen von E. Müller bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen wiedergegeben. Unter $\varepsilon_{ber.}$ finden sich die nach der Formel:

$$\varepsilon = 0{\cdot}132 + 0{\cdot}159\sqrt[3]{C}\ ^{2})$$

berechneten Potentiale.

[1]) Loc. cit.

[2]) $C = C_3' + C_4'$, wo C_3' und C_4' die totale molare Konzentration von $K_3Fe(CN)_6$ bzw. $K_4Fe(CN)_6$ bezeichnen.

Tabelle 10.

Gesamtkonzentration Mol/Liter	$\varepsilon_{gef.}$	$\varepsilon_{ber.}$
0·0005	0·144	0·145
0·005	0·159	0·159
0·05	0·190	0·191
0·5	0·233	0·258

Die Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Potentialen ist gut für die drei niedrigsten Konzentrationen. Die bedeutende Abweichung für die 0·5 molare Lösung ist wohl eine Folge der sehr hohen Konzentration, wo die der Berechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht mehr zutreffen.

b) **Berechnung der Wärmetönung der stromliefernden Reaktion.**

In dem Element

$$Hg \mid HgCl,\ 1\ \text{norm.}\ KCl \mid K_4W(CN)_8 + K_3W(CN)_8 \mid Pt$$

ist die Oxydationselektrode positiv gegenüber der Kalomelelektrode.

Der stromliefernde Vorgang ist also

$$Hg_{\text{met.}} + Cl' + W(CN)_8''' = HgCl_{\text{fest}} + W(CN)_8'''',$$

und die Wärmetönung dieser Reaktion kann mittels der Helmholtzschen Formel:

$$0{\cdot}239 \cdot F \cdot \pi = Q + 0{\cdot}239\, F \cdot T \frac{d\pi}{dT}$$

aus der EMK und ihrem Temperaturkoeffizient berechnet werden. Zu diesem Zweck wurden einige Elemente bei 0° und 25° gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

$C_5 + C_4 = 0{\cdot}106$ Mol pro Liter.

$\frac{C_5}{C_4}$	$\pi_{25°}$	$\pi_{0°}$	$-\frac{d\pi}{dT}$	$Q_{25°}$
$^9/_1$	0·3131	0·3481	0·00140	16850
$^4/_1$	0·2927	0·3290	0·00145	16738
$^{13}/_7$	0·2732	0·3117	0·00154	16893
1	0·2567	0·2969	0·00161	16980
$^7/_{13}$	0·2407	0·2819	0·00165	16888
$^1/_4$	0·2215	0·2638	0·00169	16745
$^1/_9$	0·2011	0·2450	0·00176	16714

Hiernach beträgt die Wärmetönung bei 25° $Q_{25} = 16860$ cal. Die Übereinstimmung zwischen den Q-Werten aus verschiedenen Elementen ist sehr gut, indem die grösste Abweichung von dem Mittelwert nur 150 cal., das heisst, weniger als 1% beträgt.

c) Einige Konzentrationselemente aus zwei Oxydationselektroden.

Von einem besonderen Interesse ist es, die EMK solcher Konzentrationselemente zu bestimmen, die aus zwei Oxydationselektroden mit derselben Gesamtkonzentration $(C_5 + C_4)$, aber mit einem verschiedenen Wert für $\frac{C_5}{C_4}$ aufgebaut sind. Bezeichnet man der Kürze wegen die $W(CN)_8$-Ionen mit R''' bzw. R'''' und ihre Konzentrationen mit C''' bzw. C'''', so werden diese Elemente wie folgt repräsentiert:

$$Pt \left| \left(\frac{C'''}{C''''}\right)_I \right| \text{Zwischenelektrolyt} \left| \left(\frac{C'''}{C''''}\right)_{II} \right| Pt.$$

Wenn das Konzentrationsverhältnis $\frac{C'''}{C''''}$ grösser in I als in II ist, so ist I der positive Pol. Bei der Betätigung des Elements wird also bei I R''' zu R'''' reduziert und bei II R'''' zu R''' oxydiert und nach dem Durchgang von $1F$ ist ein Grammion R'''' von der Konzentration I zu der Konzentration II, und ein Grammion R'''' von II zu I übergeführt, so dass wir die Kette als ein Konzentrationselement auffassen können, dessen EMK daher auch auf osmotischem Wege leicht zu berechnen wäre. Einfacher findet man die EMK aus den Potentialen der Einzelelektroden.

Es gilt nach (4) für I:

$$\varepsilon_I = \varepsilon_0'' + k\sqrt[3]{C} + 0{\cdot}0541 \log \left(\frac{C_5}{C_4}\right)_I$$

und ähnlich für II. Da hier $C_5 + C_4 = C$ konstant genommen wurde, so bekommt man für die EMK:

$$\pi = \varepsilon_I - \varepsilon_{II} = 0{\cdot}0541 \log \left(\frac{C_5}{C_4}\right)_I \cdot \left(\frac{C_4}{C_5}\right)_{II}. \quad (6)$$

Die Resultate einiger Versuche sind in Tabelle 12 und 13 gegeben. Die Messungen wurden bei 0° und 25° ausgeführt, $C_5 + C_4 = 0{\cdot}106$ Mol pro Liter.

Die Übereinstimmung zwischen der aus (6) berechneten und der experimentell bestimmten EMK ist, wie die Tabelle 12 zeigt, sehr gut. Nimmt man an, dass die Vermengung der verdünnten Lösungen ohne irgendeinen Wärmeeffekt (infolge einer Veränderung des Dissoziations-

Tabelle 12.

Nr.	Element $\left(\frac{C_5}{C_4}\right)_I$	Element $\left(\frac{C_5}{C_4}\right)_{II}$	$\pi_{0°}$ Gef.	$\pi_{0°}$ Ber.	$\pi_{25°}$ Gef.	$\pi_{25°}$ Ber.
1	$^9/_1$	$^1/_9$	0·1036	0·1033	0·1134	0·1128
2	$^9/_1$	$^1/_4$	0·0848	0·0842	0·0927	0·0920
3	$^9/_1$	$^1/_2$	0·0684	0·0679	0·0748	0·0742
4	$^4/_1$	$^1/_9$	0·0854	0·0842	0·0927	0·0920

Tabelle 13.

Die Temperaturkoeffizienten der in Tabelle 12 gegebenen Elemente.

Nr.	Gef.	Ber. aus $\frac{\pi_{0°}}{273}$	Ber. aus $\frac{\pi_{25°}}{298}$
1	$3{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}80 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}81 \cdot 10^{-4}$
2	$3{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}10 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}11 \cdot 10^{-4}$
3	$2{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}51 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$
4	$3{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$

zustandes usw.) stattfindet, so ist die Wärmetönung der stromliefernden Reaktion $Q = 0$, und die Helmholtzsche Formel gibt dann

$$\pi = T \frac{d\pi}{dT},$$

oder $\pi =$ konst. T, woraus

$$\frac{d\pi}{dT} = \text{konst.} = \frac{\pi_{0°}}{273} = \frac{\pi_{25°}}{298}.$$

Der Temperaturkoeffizient soll also von der Temperatur unabhängig sein, was nach der Tabelle 13 auch zutrifft und die berechneten Temperaturkoeffizienten stimmen gut mit den experimentell bestimmten überein. Dies bestätigt unsere obige Annahme. Einige analoge Elemente sind früher bei den Eisencyaniden von Schaum[1]) gemessen. Die Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist jedoch dort nicht so besonders gut.

d) Einwirkung von *KCl* auf das Potential der *W*-Cyanide.

Lewis[2]) hat beobachtet, dass das Oxydationspotential der Eisencyanide beim Zusatz von *KCl* edler wird, und wenn die Cyanidkonzentration klein im Verhältnis zu der *KCl*-Konzentration ist, so kann nach

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 406 (1903).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 355 (1909).

E. Müller[1]) die Einwirkung des Kaliumchlorids durch die nachstehende Formel dargestellt werden:

$$\varepsilon = \varepsilon_0''' + 0{\cdot}0002\, T \log \frac{C_3'}{C_4'} \cdot [K'], \qquad (7)$$

wo C_3' bzw. C_4' die totale Konzentration von $K_3Fe(CN)_6$ bzw. $K_4Fe(CN)_6$, und $[K']$ die aus der Dissoziation des KCl ermittelte K-Ionenkonzentration bezeichnet. Die nach dieser Formel berechneten Potentiale stimmten sehr gut mit den beobachteten überein, so lange die KCl-Konzentration nicht kleiner als 0·25 molar war. Bei einer noch niedrigeren Konzentration aber traten grössere Abweichungen hervor.

Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob auch das Potential der Wolframcyanide in derselben Weise von KCl beeinflusst wird. In dieser Absicht wurden einige Serien von Messungen bei 0° ausgeführt, wobei die Gesamtkonzentration an Cyanid $(C_5 + C_4)$ konstant gehalten wurde, während sowohl die KCl-Konzentration als das Verhältnis $\frac{C_5}{C_4}$ variierte. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 14–19 zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie oben.

$C_5 + C_4 = 0{\cdot}00986$ Mol pro Liter.

Tabelle 14.

1 norm. KCl.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε_0'
$^9/_1$	0·3733	0·6482	0·5966
$^4/_1$	0·3546	0·6296	0·5970
$^7/_3$	0·3418	0·6168	0·5969
1	0·3218	0·5968	0·5968
$^3/_7$	0·3024	0·5774	0·5973
$^1/_4$	0·2896	0·5646	0·5972
$^1/_9$	0·2704	0·5454	0·5970
		Mittel:	0·5970

Tabelle 15.

0·5 norm. KCl.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε_0'
$^9/_1$	0·3567	0·6317	0·5801
$^7/_3$	0·3253	0·6003	0·5804
1	0·3051	0·5801	0·5801
$^3/_7$	0·2847	0·5597	0·5796
$^1/_9$	0·2531	0·5281	0·5797
		Mittel:	0·5800

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 50 (1914).

Tabelle 16.
0·25 norm. *KCl*.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0
$^9/_1$	0·3448	0·6198	0·5682
$^3/_2$	0·3027	0·5777	0·5682
$^2/_3$	0·2835	0·5585	0·5680
$^1/_9$	0·2413	0·5163	0·5679
		Mittel:	0·5681

Tabelle 17.
0·10 norm. *KCl*.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0
$^9/_1$	0·3314	0·6064	0·5548
$^3/_2$	0·2894	0·5644	0·5549
$^2/_3$	0·2698	0·5448	0·5543
$^1/_9$	0·2280	0·5030	0·5546
		Mittel:	0·5547

Tabelle 18.
0·05 norm. *KCl*.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0
$^9/_1$	0·3251	0·6001	0·5485
$^3/_2$	0·2826	0·5576	0·5481
$^2/_3$	0·2635	0·5385	0·5480
$^1/_9$	0·2215	0·4965	0·5481
		Mittel:	0·5482

Tabelle 19.
0·01 norm. *KCl*.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0
$^9/_1$	0·3134	0·5884	0·5368
$^7/_3$	0·2819	0·5569	0·5370
$^3/_2$	0·2716	0·5466	0·5371
$^2/_3$	0·2528	0·5278	0·5373
		Mittel:	0·5371

Zum Vergleich wurden auch die Potentiale für einige 0·01 molare Cyanidlösungen ohne *KCl*-Zusatz bestimmt, die in Tabelle 20 angegeben sind.

Tabelle 20.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε'_0
$^9/_1$	0·3100	0·5850	0·5334
$^4/_1$	0·2914	0·5664	0·5338
1	0·2593	0·5343	0·5343
$^1/_9$	0·2069	0·4819	0·5335
		Mittel:	0·5338

Aus den Tabellen 14—19 geht hervor, dass die obige Formel (2) auch bei Gegenwart von *KCl* ihre Gültigkeit beibehält, dass aber die aus der Formel ermittelten ε'_0-Werte mit dem Gehalt an *KCl* variieren, und einen immer edleren Betrag annehmen, je mehr die *KCl*-Konzentration gesteigert wird. Um nun zu ersehen, ob diese Veränderungen des Potentials mit der *KCl*-Konzentration auch hier durch die obige Formel (7) von E. Müller wiedergegeben werden können, beobachten wir, dass diese Formel in (2) übergeht, wenn man

$$\varepsilon'_0 = \varepsilon'''_0 + 0{\cdot}0541 \log [K^{\cdot}]$$

setzt. Vermittels dieser Gleichung können wir dann ε'''_0 aus den in den Tabellen 14—19 gefundenen Mittelwerten für ε'_0 berechnen, wenn die $K^{\cdot}$-Ionenkonzentration bekannt ist. Zur Berechnung davon wurden die von Kohlrausch und Maltby[1]) ermittelten Dissoziationsgrade für *KCl* bei 18° benutzt. Dies ist ja nicht ganz richtig, da aber der Dissoziationsgrad sich nur wenig mit der Temperatur ändert, dürften die davon bewirkten Fehler ziemlich klein sein. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21.

KCl Mol/Liter	ε'_0	ε'''_0
1	0·5970	0·6036
0·5	0·5800	0·6019
0·25	0·5681	0·6053
0·10	0·5547	0·6123
0·05	0·5482	0·6213
0·01	0·5371	0·6467

Die in dieser Weise berechneten ε'''_0-Werte sollten also nach dem Obigen konstant sein. Dies trifft auch, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, annähernd zu, so lange die *KCl*-Konzentration zwischen 1·0 und 0·25 normal liegt. Wird dagegen der Gehalt an *KCl* kleiner als 0·25, so fallen die ε'''_0-Werte zu gross aus, und dies um so mehr, je niedriger

[1]) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. II, 1, S. 349.

die KCl-Konzentration ist. Der Grund hierzu wäre wohl darin zu suchen, dass man bei den niedrigeren KCl-Konzentrationen nicht mehr von den aus den Cyaniden selbst stammenden K-Ionen absehen kann.

Es wurde daher auch versucht, die Einwirkung des Kaliumchlorids nach denselben Gesichtspunkten zu erklären, die oben für die Abhängigkeit des Potentials von der Verdünnung zur Verwendung kamen, wonach der Effekt also auf eine Veränderung der Aktivitätskoeffizienten der Komplexionen mit dem KCl-Zusatz zurückzuführen wäre. Unter dieser Annahme bekommt man für den Aktivitätskoeffizienten

$$\log f = -k\sqrt[3]{C_5 + C_4 + [KCl]},$$

woraus sich

$$\varepsilon_0' = \varepsilon_0'' + k'''\sqrt[3]{C_5 + C_4 + [KCl]} \tag{8}$$

ergibt. Aus den Tabellen 14—19 findet man

$$\varepsilon_0'' = 0{\cdot}5155 \quad \text{und} \quad k''' = 0{\cdot}08167.$$

Mit dieser Formel sind die in Tabelle 22 zusammengestellten ε_0'-Werte berechnet. Natürlich wird eine derartige Berechnung besonders für die kleinsten KCl-Konzentrationen vorläufig von provisorischer Art, es ist aber von grossem Interesse, dass man damit das ganze vorliegende experimentelle Material in befriedigender Weise bewältigen kann.

Tabelle 22.

$$\varepsilon_{0\,\text{ber.}}' = 0{\cdot}5155 + 0{\cdot}08167\sqrt[3]{C_5 + C_4 + [KCl]}.$$

KCl Mol/Liter	$\varepsilon_{0\,\text{ber.}}'$	$\varepsilon_{0\,\text{gef.}}'$
0	0·5329	0·5338
0·01	0·5375	0·5371
0·05	0·5474	0·5482
0·1	0·5546	0·5547
0·25	0·5676	0·5681
0·50	0·5807	0·5800
1·0	0·5974	0·5970

Wie aus der Tabelle 22 hervorgeht, ist die Übereinstimmung der aus (8) berechneten Potentiale mit den experimentell bestimmten sehr gut, indem die Abweichung im ganzen untersuchten Gebiet weniger als 1 Millivolt beträgt. Natürlich kann die Berechnung auch unter Verwendung der Äquivalentkonzentrationen bei konstantem $\frac{C_5}{C_4}$ durchgeführt werden. Für variierende Werte von $\frac{C_5}{C_4}$ dagegen gilt in diesem Falle das oben Gesagte.

Es ist nun von grossem Interesse zu prüfen, ob die Einwirkung des Kaliumchlorids auf das Eisencyanidpotential auch in derselben Weise zu erklären wäre. Es liegen hier teils einige Messungen bei 0° von E. Müller vor[1]), die sich jedoch nur auf drei verschiedene *KCl*-Konzentrationen (1, 0·5 und 0·25 norm.) beziehen und daher zur Prüfung unserer Formel (8) weniger geeignet sind, teils Messungen von Lewis und Sargent[2]) bei 25°, die sich auch zu niedrigeren Konzentrationen strecken. Die Berechnungen wurden wie oben durchgeführt und die Resultate finden sich in den Tabellen 23 und 24.

Tabelle 23 (Erich Müller).

$\varepsilon_{ber.} = 0{\cdot}156 + 0{\cdot}0767 \sqrt[3]{C'_3 + C'_4 + [KCl]}$;

$C'_3 + C'_4 = 0{\cdot}0025$ Mol/Liter $C'_3 = C'_4$.

KCl Mol/Liter	$\varepsilon_{ber.}$	$\varepsilon_{gef.}$
1·0	0·2328	0·2327
0·5	0·2170	0·2175
0·25	0·2045	0·2044

Tabelle 24 (Lewis und Sargent).

$\varepsilon_{ber.} = 0{\cdot}086 + 0{\cdot}101 \sqrt[3]{C} + 0{\cdot}0591 \log \frac{C'_3}{C'_4}$[3]);

$C'_3 + C'_4 = 0{\cdot}00237$ Mol/Liter $\frac{C'_3}{C'_4} = 1{\cdot}324$.

KCl Mol/Liter	$\varepsilon_{ber.}$	$\varepsilon_{gef.}$
0·8	0·1871	0·1855
0·4	0·1678	0·1690
0·2	0·1525	0·1538
0·1	0·1404	0·1409
0·05	0·1308	0·1293

Die Tabellen 23 und 24 zeigen, dass die gemessenen Potentiale ziemlich gut mit den berechneten übereinstimmen. Dass die Konstanten in den beiden obigen Formeln nicht gleich sind, ist wohl eine Folge der verschiedenen Versuchstemperatur (0° bzw. 25°).

An dieser Stelle sei auch an eine interessante Arbeit von Schooch und Felsing über das Potential der Eisencyanide erinnert[4]). Nach

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 48 (1914).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 355 (1909).
[3]) $C = C'_3 + C'_4 + [KCl]$.
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1928 (1916).

ihnen können die Potentiale einer Ferro-Ferricyanelektrode bei 25° sowohl in den reinen Cyanidlösungen als auch in Gegenwart von *KCl* durch die untenstehende empirische Formel wiedergegeben werden:

$$\varepsilon = 0{\cdot}2299 + 0{\cdot}0591 \log \frac{[Fe(CN)_6''']}{[Fe(CN)_6'''']} \cdot [K^{\cdot}]^{0{\cdot}75}.$$ [1])

Die Ionenkonzentrationen wurden aus Leitfähigkeitsmessungen unter der Annahme berechnet, dass bei der Dissoziation keine intermediären Ionen erzeugt werden. Der Exponent 0·75 ist aus den Potentialmessungen berechnet. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Potentialen ist ziemlich gut. Die Abweichung beträgt höchstens etwa 4 Millivolt.

Zum Vergleich werden zum Schluss einige vorläufige Messungen über das Potential der Molybdänoktocyanide bei 0° und bei einer Gesamtkonzentration an Cyanid von 0·1 Mol pro Liter angeführt. Wie aus der Tabelle 25 hervorgeht, ist die Übereinstimmung nicht so gut wie bei den Wolframcyaniden, was wahrscheinlich auf die Unbeständigkeit der fünfwertigen Cyanidlösung zurückzuführen ist.

Tabelle 25.

$\frac{C_5}{C_4}$	π	ε	ε_0'
$^{25}/_{4\cdot3}$	0·6062	0·8812	0·8398
$^{3}/_{2}$	0·5745	0·8495	0·8400
1	0·5643	0·8393	0·8393
$^{2}/_{3}$	0·5527	0·8277	0·8372
$^{1}/_{4}$	0·5295	0·8045	0·8371
$^{1}/_{9}$	0·5118	0·7868	0·8384

Als Mittel für ε_0' bekommt man also $\varepsilon_0' = 0{\cdot}839$ Volt, ein beträchtlich höheres Potential als bei den entsprechenden *W*-Cyaniden, was ja auch, wie in der Einleitung gezeigt wurde, in den analytischen Reaktionen zum Vorschein kommt.

Zusammenfassung.

1. Das Oxydationspotential der Wolframoktocyanide wurde bei 0° zu 0·569 Volt bei einer Gesamtkonzentration der Cyanide von 0·0964 Mol pro Liter bestimmt, wenn das Potential der 1 norm. Wasserstoffelektrode bei 18° = 0 gesetzt wird.

2. Für die entsprechenden Molybdäncyanide wurde das Potential unter denselben Bedingungen zu 0·839 Volt gefunden.

---

[1]) Auch mit einem Exponent 0·725 ergibt sich für ε_0 ein konstanter Wert = 0·2327.

3. Bei einer konstanten Gesamtkonzentration an Cyanid kann die Veränderung des Potentials mit dem Verhältnis $\frac{C_5}{C_4}$ durch die Formel

$$\varepsilon = \varepsilon_0' + 0{\cdot}0541 \log \frac{C_5}{C_4}$$

wiedergegeben werden.

4. Eine Änderung der Gesamtkonzentration bewirkt eine Verschiebung des Potentials in die Richtung, dass ε_0' bei steigender Verdünnung unedler wird.

5. Wenn keine anderen Salze anwesend sind, kann das Potential der Wolframcyanide bei allen Konzentrationen von 0·002 bis 0·1 Mol pro Liter durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\varepsilon = 0{\cdot}504 + 0{\cdot}0541 \log \frac{C_5}{C_4} + 0{\cdot}1429 \sqrt[3]{C_5 + C_4}.$$

6. Ein Zusatz von KCl macht das Potential mehr positiv, und dies um so mehr, je grösser die KCl-Konzentration wird. Quantitativ kann die Einwirkung von KCl für eine totale Cyanidkonzentration von 0·00986 Mol pro Liter bei 0° durch nachstehende Formel wiedergegeben werden:

$$\varepsilon = 0{\cdot}5155 + 0{\cdot}08167 \sqrt[3]{C_5 + C_4 + C},$$

wo C die Konzentration des KCl bezeichnet.

7. Die Wärmetönung der stromliefernden Reaktion in dem Element: 1 norm. Kalomelelektrode | Oxydationselektrode, wo die Gesamtkonzentration von $K_4W(CN)_8 + K_3W(CN)_8 = 0{\cdot}106$ Mol pro Liter beträgt, wurde bei 25° zu 16860 cal. berechnet. Der Temperaturkoeffizient des Elementes ist negativ.

8. Einige Konzentrationselemente aus zwei Oxydationselektroden wurden gemessen und sowohl ihre EMK als ihre Temperaturkoeffizienten in guter Übereinstimmung mit den berechneten gefunden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1921 im Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden begonnen und dann im hiesigen chemischen Institut fortgesetzt. Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, dem Direktor des Elektrochemischen Instituts zu Dresden, Herrn Professor Erich Müller meinen herzlichsten Dank auszusprechen für seine Liebenswürdigkeit, mir einen Arbeitsplatz in seinem Laboratorium zu geben, sowie für alles Interesse, das er dabei meiner Arbeit erzeigt hat.

Drontheim, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Februar 1924.

Über die Aktivität der Oberflächenschicht von Flüssigkeiten.

Von

L. Gurwitsch.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 3. 24.)

Es ist eine seit langem bekannte Erscheinung, dass Lösungsprozesse an der Oberfläche von Flüssigkeiten bedeutend schneller als im Innern derselben vor sich gehen: ein nur zur Hälfte in Wasser eingetauchter Salzkristall zeigt da, wo er aus dem Wasser herausragt, nach verhältnismässig kurzer Zeit eine Einkerbung und wird hier schliesslich entzwei geschnitten. Ähnlicherweise wirkt auch eine Säure viel schneller an ihrer freien Oberfläche auf einen festen Körper ein, den sie zu lösen vermag usw. Spring[1]), der sich mit diesen Erscheinungen wohl zum ersten Mal näher befasst hat, erklärte sie durch eine erhöhte Aktivität der Flüssigkeit in ihrer Oberflächenschicht. Nachdem aber kurze Zeit danach Klobukow[2]) durch zahlreiche Versuche nachwies, dass in den von Spring erwähnten Fällen der schnellere Reaktionsverlauf an der Oberfläche durch das Heruntersinken der spezifisch schwereren Salzlösung längs der Kristalle und durch die Diffusion von frischem Wasser (bzw. Säure) zur Oberfläche verursacht wurde, scheint die Springsche Idee von der grösseren Aktivität der Oberflächenschicht allgemein aufgegeben und in Vergessenheit geraten zu sein[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 658 (1889).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 180 (1890).

[3]) In der vorzüglichen und so vollständigen „Kapillarchemie" von Freundlich werden die Versuche von Spring und Klobukow nicht einmal erwähnt.

Im Laufe einer Arbeit über die Oberflächenspannung kam ich unter anderem dazu, mich auch mit der in Rede stehenden Erscheinung zu befassen; die Versuche, die ich dabei angestellt habe, scheinen mir doch für die Richtigkeit der ursprünglichen Springschen Annahme, also für eine wirklich grössere Aktivität der Oberflächenschicht von Flüssigkeiten zu sprechen. Es erwies sich nämlich, dass die Einkerbung und schliessliche Entzweischneidung von festen Körpern an der Oberfläche von Flüssigkeiten auch in solchen Fällen stattfindet, wo der feste Körper spezifisch leichter als die Flüssigkeit ist. Sehr schön lässt sich dieses mit Kampher in Wasser und noch besser mit Paraffin in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff beobachten. Taucht man einen aus Paraffin gegossenen zylindrischen Stab zur Hälfte in eine der genannten Flüssigkeiten, so tritt am selben schon nach kurzer Zeit eine sehr charakteristische Veränderung des Profils auf (vgl. Fig. 1). Die konische Verjüngung des in die Flüssigkeit eingetauchten Teiles muss natürlich auf dieselbe Weise erklärt werden, wie das gerade umgekehrte Aussehen der Salzkristalle in den Versuchen von Klobukow: durch die Strömung — hier von unten nach oben — längs der Paraffinoberfläche der spezifisch leichteren Lösung von Paraffin in CS_2 bzw. CCl_4. Die Einkerbung der Paraffinstange an der Oberfläche der Flüssigkeit lässt sich aber dadurch auf keine Weise erklären.

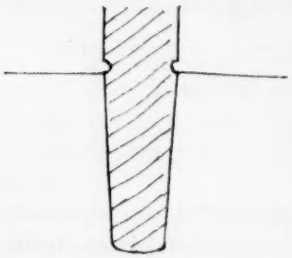


Fig. 1.

Nun könnte man daran denken, dass hier die schnellere Auflösung des festen Körpers an der Oberfläche der Flüssigkeit durch die Wirkung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit hervorgerufen wird. Man weiss, wie stark die Oberflächenspannung von Wasser durch den Kampher heruntergedrückt wird; dieser Umstand könnte — analog der bekannten Tanzbewegung kleiner Kampherteilchen auf der Wasseroberfläche — eine ständige Wegschaffung der gelösten Kamphermoleküle von dem festen Kampher und eine entsprechende Erneuerung der Oberflächenschicht zur Folge haben. Dasselbe könnte auch für die Auflösung von Paraffin in CS_2 bzw. CCl_4 gelten, da auch die Oberflächenspannung dieser beiden Flüssigkeiten durch das Paraffin, — wenn auch bei weitem nicht so stark wie die von Wasser durch Kampher — erniedrigt wird. Solche Erklärung wird aber durch folgende zwei Tatsachen ausgeschlossen.

1. Paraffin wird auch in einem Gemisch von Benzin und CCl_4

eingekerbt und entzweigeschnitten, obwohl es die Oberflächenspannung dieses Gemisches nicht erniedrigt, sondern umgekehrt — etwas erhöht und dabei spezifisch leichter als dieses ist[1]).

2. Der Kampher lässt sich an der Wasseroberfläche auch dann einkerben, wenn diese letztere durch einen Tropfen Öl verunreinigt oder wenn die Oberflächenspannung von Wasser durch etwas Valeriansäure in bekannt hohem Grade heruntergedrückt wird.

Man muss, wie mir scheint, aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass die Auflösung von festen Körpern an der Oberfläche von Flüssigkeiten ganz unabhängig von Konvektionsströmen irgend welcher Art energischer als im Innern der Flüssigkeiten vor sich geht. Die Beantwortung der Frage, wodurch diese erhöhte Aktivität zustande kommt, ist allerdings sehr schwierig. Vielleicht wäre an die van der Waals-Bakkersche Theorie der Oberflächenschicht zu denken, wonach diese Schicht eine kleinere Dichte als die ganze Masse der Flüssigkeit besitzen soll; da das Schmelzen von Paraffin und Kampher unter ganz bedeutender Volumzunahme vor sich geht, könnte die kleinere Dichte der Flüssigkeit eine grössere Lösungsfähigkeit und somit auch eine schnellere Auflösung zur Folge haben. Bei der Erklärung der ganzen Erscheinung wird man auch zu berücksichtigen haben, dass sie an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten entweder ganz ausbleibt (Paraffin zwischen Wasser und CS_2) oder nur äusserst schwach zum Vorschein kommt (Paraffin zwischen Wasser und Benzin-CCl_4).

[1]) 1 Vol. CCl_4 + 3 Vol. Benzin: Spez. Gewicht 0·9436; Oberflächenspannung 24·3. Dasselbe Gemisch + 1% Paraffin: Spez. Gewicht 0·9377; Oberflächenspannung 24·7.

Baku, Universität.

Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen.

III. Mitteilung: Kolloides Chromoxyd.

Von

Robert Wintgen und Hans Löwenthal.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 24.)

In den beiden ersten Mitteilungen[1]) ist am Beispiel der kolloiden Zinnsäure und des kolloiden Eisenoxyds gezeigt worden, wie man aus Leitfähigkeits- oder Überführungsmessungen die Äquivalentaggregation A der Mizellen und die von diesen eingeschlossene Menge Elektrolyt berechnen kann[2]). Im vorliegenden Falle würde unter der Äquivalentaggregation des kolloiden Chromoxyds die Anzahl der in einem Teilchen vorhandenen Moleküle Cr_2O_3 zu verstehen sein, die ein Elementarquantum Elektrizität tragen. Näher untersucht wurden entsprechend den Messungen beim kolloiden Eisenoxyd und bei der kolloiden Zinnsäure Chromoxydhydrosole, in denen das Verhältnis $Cr : Cl$ in beträchtlichen Grenzen variierte.

Die Sole 1, 2, 3, 4 und 5 (siehe Tabelle 1) wurden von Herrn Thung hergestellt und näher untersucht. 20 bis 30%ige Lösungen des grünen Chromtrichlorids im Wasser wurden unter fortwährenden

[1]) R. Wintgen, Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen: I. Mitteilung, Alkalipeptisierte Zinnsäure, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 238 (1922); R. Wintgen und M. Biltz, Beiträge usw.: II. Mitteilung, Kolloides Eisenoxyd, Zeitschr. f physik. Chemie **107**, 403 (1923).

[2]) Weitere Beispiele finden sich in den Dissertationen von E. Beger (Göttingen 1923) und J. Behre (Göttingen 1924), die kolloide Farbstoffe und kolloides Vanadinpentoxyd sowie alkalipeptisierten Cassiusschen Purpur behandeln.

Umschütteln solange portionsweise mit Ammoniaklösung versetzt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich gerade nicht mehr löste; nach dem Stehen über Nacht hatte sich dieser zu einem trüben Sol zerteilt; nun wurde wieder etwas Ammoniaklösung zugegeben, wieder stehen gelassen und so fort, bis eine Probe des trüben Sols mit etwas Ammoniaklösung versetzt einen bleibenden Niederschlag ergab. Dieses trübe Sol wurde in den Dialysator nach Neidle[1]) gefüllt. Da destilliertes Wasser in den zum Dialysieren nötigen grossen Mengen (etwa 25 Liter täglich) nicht zur Verfügung stand, musste leider gegen Regenwasser dialysiert werden. Bei fortschreitender Dialyse wurden die Sole immer klarer und schliesslich in der Durchsicht vollkommen blank. Anfänglich ging viel Chrom durch die Membran, nach 3 bis 4 Tagen nur noch Ammoniumchlorid. Bei der Herstellung der ersten fünf Sole war beabsichtigt, Sole mit einem möglichst geringen relativen Chlorgehalt darzustellen. Dazu war es nötig, lange zu dialysieren. Um beispielsweise das Sol 1 mit dem geringsten relativen Chlorgehalt zu erhalten, musste 45 Tage gegen fliessendes Wasser dialysiert werden, dabei wurde allerdings über Nacht nicht erhitzt. Die so gewonnenen Sole waren tief dunkelgrün gefärbt, in der Durchsicht alle vollkommen klar, in der Aufsicht ganz tief dunkelgrün, fast schwarz. Beim Schütteln tritt besonders bei dem Sol 1 eine bemerkenswerte Neigung zur Bildung eines relativ beständigen Schaumes auf. Bei der Darstellung der übrigen Sole wurden 7- bis 10%ige wässerige Chromtrichlorid-Lösungen in der Kälte — am vorteilhaftesten unter Eiskühlung — solange portionsweise mit Ammoniaklösung versetzt, bis nach längerem abwechselndem Stehen und Schütteln ein ganz geringer Niederschlag sich nicht wieder löste. Die Dialyse geschah dann wie oben. Es zeigte sich, dass schon in den ersten 24 Stunden auch hier viel Chrom, aber noch weit mehr Chlor die Membran passierte, nach Ablauf dieser Zeit war das Verhältnis von Chlor zu Chrom in Grammatomen von 3 auf 0·7 bis 0·9 gesunken; jetzt änderte sich die Zusammensetzung des Sols nur noch sehr langsam, sodass beispielsweise erst nach weiteren 14 Tagen das Verhältnis Chlor zu Chrom auf die Hälfte gesunken war. Die Beobachtung von Neidle und Barab[2]), dass die zeitweilig unterbrochene Dialyse unvorteilhafter vonstatten geht als die kontinuierliche Dialyse, indem im ersten Falle bedeutend mehr Chrom durch die Membran geht, konnten wir bestätigen.

[1]) Siehe II. Mitteilung

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1961 (1916).

Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dass bei der kontinuierlichen Dialyse das namentlich anfangs noch aus den Mizellen herausdiffundierende kristalloide Peptisationsmittel immer sofort beseitigt wird, während es bei der unterbrochenen Dialyse auf eine Konzentration kommen kann, die genügt, um wenigstens teilweise wieder das Chromoxyd so fein zu zerteilen, dass es durch die Membran hindurchgehen kann.

Zur Bestimmung des Chrom- und Chlorgehaltes wurden die Sole mit wenig verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt und solange erwärmt, bis der anfänglich ausgeflockte Niederschlag wieder vollständig gelöst war. Dann wurde das Chrom mit Ammoniaklösung gefällt, das Chromoxyd gut ausgewaschen und wie üblich geglüht und gewogen; in dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat wurde nach Eindampfen und Aussäuern das Chlor entweder gravimetrisch als Chlorsilber oder massanalytisch nach Vollhard bestimmt. Zusammensetzung der Sole (siehe Tabelle 1). Hier bedeutet m_1 die Mole Cr_2O_3, m_2 die Grammatome Chlor im Liter, $Cl:Cr$ das Verhältnis Chlor zu Chrom in Grammatomen.

Die Ultrafiltration[1]) der Sole 1 bis 5 machte keine besonderen Schwierigkeiten. Aber schon bei Sol 6 musste zur Erzielung eines vollständig chromfreien Ultrafiltrates ein ganz besonders dichtes Kollodiumfilter angewandt werden, also ein Filter, welches vor dem Wässern verhältnismässig lang an der Luft getrocknet war. Bei Sol 7, 8 und 9 reichten Kollodiumfilter nicht mehr aus, als sehr brauchbar aber erwiesen sich die neuen Ultrafeinfilter von Zsigmondy[2]), die sich ganz allgemein bewährt haben, wenn es darauf ankommt, kolloidfreie Ultrafiltrate höchst feinteiliger Sole zu erhalten. Wir konnten z. B. feststellen, dass die zum Gerben verwandte sogenannte ein drittel basische technische Chrombrühe, eine Mischung der Lösungen von 20 g Chromalaun in 170 ccm Wasser und 7 g Kristallsoda in 30 ccm Wasser, die durch die verwandten sehr dichten Kollodiumfilter ohne jeden Rückstand hindurchlief, beim Filtrieren durch Ultrafeinfilter auf dem Filter einen beträchtlichen Rückstand hinterliess. Die Gerbbrühe liess sich so in einen kristalloiden und einen kolloiden Anteil trennen (siehe unten). Diese Filtration wurde im de Haenschen Druckapparat[3]) (hergestellt von der Firma Kröger & Ihlenfeld, Hamburg), bei 35 bis 50 Atm. Druck

[1]) Siehe die vorigen Mitteiluugen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 318 (1922).

[3]) Revista de la academia de Ciencias de Zaragoza **7**, 173 (1922); A. Thiessen, Biochem. Zeitschr. **140**, 457 (1923).

ausgeführt. Bei der Ultrafiltration der obengenannten Sole 7, 8 und 9 konnte Sol 7 noch im gewöhnlichen Filtrationsapparat, also mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe unter Anwendung eines 15 Min.-Ultrafeinfilters chromfrei ultrafiltriert werden. Sol 8 und 9 liessen sich durch ein derartiges Filter nicht mehr chromfrei ultrafiltrieren, die Ultrafiltrate waren vielmehr grün gefärbt. Wir benutzten zur Ultrafiltration dieser Sole ein 20 Std.-Ultrafeinfilter[1]) unter Anwendung des Druckapparates. Bei rund 40 Atm. Druck erhielten wir rund 20 ccm Ultrafiltrat in der Stunde und zwar vollkommen chromfrei. Es ist von vornherein zu erwarten, dass die Sole den kristalloiden Lösungen um so näher stehen, also um so kleinere Mizellen enthalten, je grösser das Verhältnis $Cl:Cr$ in den Mizellen (siehe unten) ist. Die Filtrierbarkeit der Sole und der Gerbbrühe zeigt, wie aus obigen Angaben hervorgeht, die zu erwartende Reihenfolge.

In Tabelle 1 sind die wie in den beiden ersten Mitteilungen bestimmten spezifischen Leitfähigkeiten der Sole $\varkappa_s$ und ihrer Ultrafiltrate $\varkappa_i$ angegeben, sowie die daraus berechneten spezifischen Leitfähigkeiten des mizellaren Anteils $\varkappa_s - \varkappa_i = \varkappa_m$. Diese Messungen und die weiter unten besprochenen Bestimmungen der Wanderungsgeschwindigkeit wurden bei 25·0° im Thermostaten ausgeführt. Bei längerem Stehen änderte sich die Leitfähigkeit der Sole nicht. Im Gegensatz zu den Eisenoxydhydrosolen konnten also bei den Chromoxydhydrosolen aus der Leitfähigkeit keine Alterungserscheinungen festgestellt werden. Dieses mag damit zusammenhängen, dass die Chromoxydhydrosole aller Wahrscheinlichkeit nach feinteiliger und ihre Mizellen wahrscheinlich wasserreicher, also lockerer sind als die Eisenoxydhydrosole, beides Umstände, die auf ein schnelles Einstellen des Gleichgewichtes hinwirken (vgl. II. Mitteilung, S. 421). Ein weiterer Grund ist wohl auch die nunmehr zu besprechende Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit.

Während nämlich bei den Eisenoxydhydrosolen nachgewiesen wurde, dass die intermizellare Flüssigkeit, das Ultrafiltrat, als eine verdünnte Salzsäurelösung angesehen werden konnte, ergab sich bei den Chromoxydhydrosolen, dass deren Ultrafiltrate ausser Cl-Ionen auch noch NH_4-Ionen enthalten. Aus dem Chlorgehalt und aus der Leitfähigkeit der Ultrafiltrate ging hervor, dass der intermizellare Elektrolyt im wesentlichen Chlorammonium war, wie das ja auch nach der Darstellung wahrscheinlich ist. Sol 6 und 7 enthielten nur Spuren,

[1]) 100 ccm Wasser laufen in 20 Std. bei einem Druck von 1 Atm. durch das Filter.

Tabelle 1.

Sol	1	2	3	4	5	6	7	8	9	6a	6b	7a	7a′	7b
$Cl:Cr$	0·04005	0·05116	0·08199	0·08956	0·1167	0·1415	0·2135	0·4089	0·6537	0·1401	0·1269	0·1992	0·2113	0·1994
m_1	0·05869	0·1153	0·05671	0·1004	0·1768	0·0281	0·1124	0·0418	0·1191	0·07725	0·2356	0·2972	0·06198	
m_2	0·00470	0·01180	0·00930	0·01800	0·04127	0·00795	0·04800	0·03418	0·1557	0·02163	0·05970	0·1183	0·02620	
$x_s \cdot 10^3$	0·2707	0·6008	0·4948	0·8109	1·566	0·440	1·610	1·900	11·60	0·847		3·795	0·734	
$x_i \cdot 10^3$	0·0518	0·0872	0·0649	0·0699	0·152	0·210	0·208	0·691	7·90	0·221		0·282		
$x_m \cdot 10^3$	0·2189	0·5136	0·4299	0·7410	1·414	0·230	1·402	1·209	3·70	0·626		3·513		
$\frac{x_m \cdot 10^3}{m_1}$	3·732	4·454	7·580	7·381	7·997	8·185	12·47	33·97	31·07	8·104		11·82		
u	19·5	19·5	19·5	19·5	19·5	(23·8)[1]	30·6	40·7	46·7	23·8		(29·0)[1]		
v	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5		75·5		
A	95·0	95·0	95·0	95·0	95·0	99·3	106·1	116·2	122·2	99·3		104·5		
A_L	25·46	21·32	12·53	12·87	11·87	12·13	8·51	4·02	3·93	12·26		8·84		
B_L	0·888	1·073	0·957	1·247	1·702	1·83	2·53	1·84	2·39	2·20		2·46		
$[Cl_i^-]$	0·000348	0·000586	0·000436	0·000470	0·001021	0·0014	0·0014	0·00464	0·0531	0·00148		0·00189		
$[Cl_k^-]$	0·002304	0·005406	0·004526	0·007800	0·01489	0·00232	0·01321	0·01040	0·03028	0·00631		0·0336		
$[Cl_e^-]$	0·00204	0·00580	0·00433	0·00973	0·02536	0·00423	0·03339	0·01914	0·0723	0·01384		0·0828		
$[Cl_m^-]$	0·00435	0·01121	0·00886	0·01753	0·04025	0·00655	0·0466	0·02954	0·1026	0·02015		0·1164		
% Cl_i	7·40	4·97	4·69	2·61	2·47	17·6	2·9	13·6	34·2	6·8		1·6		
% Cl_k^-	49·04	45·81	48·66	43·33	36·09	29·2	27·5	30·4	19·4	29·2		28·4		
% Cl_e^-	43·56	49·22	46·65	54·06	61·44	53·2	69·6	56·0	46·4	64·0		70·0		
% Cl_m^-	92·60	95·03	95·31	97·39	97·53	82·4	97·1	86·4	65·8	93·2		98·4		
$[Cl:Cr]_m$	0·037	0·0486	0·0781	0·0873	0·1138	0·1165	0·2073	0·3534	0·4306	0·1304		0·1958		
$[Cr_2O_3:Cl]_m$	13·48	10·29	6·40	5·73	4·39	4·29	2·41	1·42	1·16	3·83		2·54		

[1]) Aus Fig. 1 entnommen.

Sol 8 und 9 in 100 ccm Ultrafiltrat 0·0163 g und 0·2101 g Chlor. Mit diesen Werten ergibt sich, wenn $\Lambda_\infty^{NH_4Cl} = 148{\cdot}9$ gesetzt wird,

$$1000\,\varkappa_i = n \cdot \Lambda_\infty^{NH_4Cl} = 0{\cdot}684 \text{ bzw. } 8{\cdot}822,$$

während nach Tabelle 1 $\varkappa_i \cdot 10^3$ zu 0·691 bzw. 7·90 gefunden wurde. Demnach ergäben sich für $[Cl_i^-]_a$, die analytisch gefundene Chlorionenkonzentration und für $[Cl_i^-]_l$ die aus der Leitfähigkeit gefundene Chlorionenkonzentration, die in Tabelle 2 angegebenen Werte.

Tabelle 2.

Sol	6	7	8	9
$\varkappa_i \cdot 10^3$	0·210	0·208	0·691	7·90
$[Cl_i^-]_a$	Spuren	Spuren	0·00459	0·0593
$[Cl_i^-]_l$	0·0014	0·0014	0·00464	0·0531

Die Übereinstimmung ist mit Rücksicht darauf, dass gegen Regenwasser dialysiert worden ist und die Analysen mit nur 10 bis 30 ccm Flüssigkeit ausgeführt wurden, sehr befriedigend. Bei den folgenden Rechnungen wurden, wie auch in Tabelle 1 der Gleichmässigkeit halber stets die $[Cl_i^-]_l$-Werte zugrunde gelegt.

Die auf den mizellaren Anteil entfallende Chlorionenkonzentration beträgt $[Cl_m^-] = m_2 - [Cl_i^-]$.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, steigt im grossen und ganzen mit wachsenden Werten für das Verhältnis $Cl : Cr$ in den Mizellen auch die relative spezifische Leitfähigkeit $\frac{\varkappa_m \cdot 10^3}{m_1}$. Ähnlich wie bei der alkalipeptisierten Zinnsäure (siehe I. Mitteilung) und wie wahrscheinlich auch beim kolloiden Eisenoxyd[1]) (siehe II. Mitteilung) nimmt also, wie nicht anders zu erwarten, mit der relativen Menge des zum mizellaren Anteil gehörigen Peptisationsmittels auch die auf gleiche Menge Kolloid bezogene spezifische Leitfähigkeit zu.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellionen wurde wie in den vorigen Mitteilungen im U-Rohr im durchsichtigen Thermostaten bei 25,0° ausgeführt. Überschichtet wurde mit *KCl*-Lösung von derselben Leitfähigkeit wie das zu untersuchende Sol. Dabei traten aber verschiedene Schwierigkeiten auf. Nach kurzer Zeit wurde die Wanderungsgeschwindigkeit im kathodischen Schenkel, in dem das Chromoxyd sich anreichert, geringer als an der Anode. Es bildete sich hier

[1]) An der diesbezüglichen Stelle [Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 407 (1923)] dritte Zeile von unten muß es heissen „zunimmt" statt „abnimmt".

[1]) Aus Fig. 1 entnommen.

meistens nach einiger Zeit eine dünne Schicht von geflocktem Chromoxyd. Andererseits wurde im Anodenschenkel bei der Abwanderung die Grenze sehr leicht unscharf. Man kann sich helfen, indem man nach Eintreten der Flockung umpolt; bei Vermeiden jeder Erschütterung bleibt dann die geflockte Schicht mit den Rändern an der Glaswand klebend zurück, und man erhält nunmehr fast immer im Anodenraum und Kathodenraum scharfe Grenzen. Gelegentlich konnte bei der Messung der Wanderungsgeschwindigkeit an der Grenzschicht im Anodenraum eine schwache Gelbfärbung beobachtet werden, die auf Chromatbildung zurückzuführen

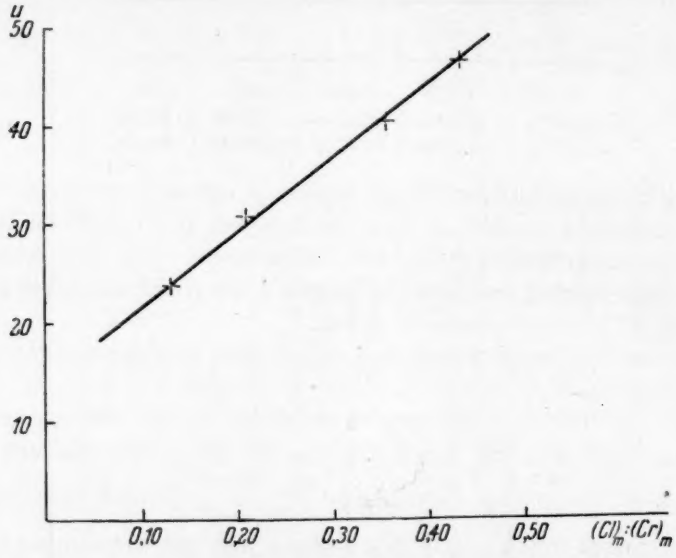


Fig. 1.

sein dürfte. Sie verschwand sofort nach der Umpolung, um dann manchmal am anderen Pol aufzutreten. In der oben beschriebenen Art, also unter Umpolen, wurde die Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellionen von Sol 7, 8 und 9 und von dem später zu erwähnenden Sol 6a gemessen (siehe die u-Werte der Tabelle 1).

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellionen von $[Cl:Cr]_m$, dem Verhältnisse Chlor zu Chrom in den Mizellen, eingetragen; es ergibt sich eine Gerade. Die u-Werte der fünf ersten Sole waren schon vorher von Herrn Thung ohne Umpolen bestimmt worden; es ergaben sich sehr unscharfe Grenzen. Zur Rechnung haben wir daher bei diesen Solen den Mittelwert aus den für die fünf Sole gemessenen anodischen Wanderungsgeschwindigkeiten

$u = 19.5$ zugrunde gelegt; aus Fig. 1 würde sich für diese Sole 20 ergeben [1]). Auch der u-Wert für Sol 6 ist aus der Fig. 1 entnommen. Wie früher wurde die Wanderungsgeschwindigkeit der kompensierenden Chlorionen gleich 75.5 gesetzt. Aus den so gefundenen Werten für die Leitfähigkeit und die Wanderungsgeschwindigkeit lässt sich nun auf dem in der ersten und zweiten Mitteilung erläuterten Wege die Äquivalentaggregation A berechnen, wie sie eingangs näher definiert worden ist, und ein Wert B, die mit A Molen also mit einem elektrochemischen Äquivalent kolloiden Chromoxyds zur Kathode wandernden

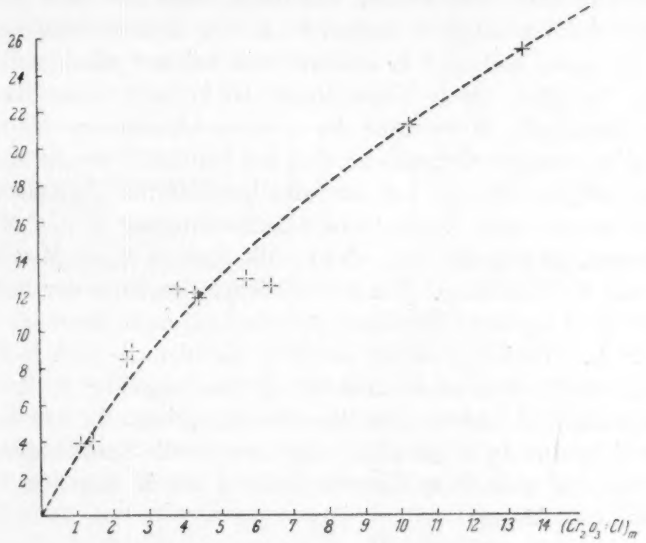


Fig. 2.

Grammatome Chlor, eine Grösse, die wir wie vorher kurz „eingeschlossenes" Chlor nennen wollen.

$$A_L = m_1 \cdot \frac{A}{1000\, \varkappa_m} \tag{1}$$

$$B_L = \frac{(m_2 - [Cl_i^-]) \cdot A_L}{m_1} - 1. \tag{2}$$

$$A = u + v.$$

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Man sieht, dass mit Wachsen der Werte $[Cr_2O_3 : Cl]_m$, dem Verhältnis von Chrom-

[1]) Ein Fehler von 10% in u ändert übrigens den Wert A, auf den es bei der Rechnung allein ankommt, nur um 2%.

oxyd zu Chlor in den Mizellen, die A-Werte zu-, die B-Werte abnehmen (siehe Fig. 2). Je mehr Cr_2O_3-Moleküle pro Cl-Atom in den Mizellen enthalten sind, auf eine um so grössere Anzahl Cr_2O_3-Moleküle entfällt eine elektrische Ladung, um so grösser ist also das elektrochemische Äquivalent des kolloiden Chromoxyds, eine um so geringere Anzahl Chloratome ist aber von einem elektrochemischen Äquivalent eingeschlossen. Aus Tabelle 1 ist auch die Verteilung des Chlors als intermizellares $[Cl_i^-]$, kompensierendes $[Cl_k^-]$ und $[Cl_e^-]$ eingeschlossenes Chlor zu entnehmen, wie sie entsprechend den Angaben der II. Mitteilung, S. 420, berechnet wurde. Qualitativ liegen also beim kolloiden Chromoxyd die Verhältnisse bezüglich A, der Äquivalentaggregation, ähnlich wie beim kolloiden Eisenoxyd und bei der alkalipeptisierten Zinnsäure; bezüglich der B-Werte ähnelt das kolloide Chromoxyd dem kolloiden Eisenoxyd; je geringer die relative Chlormenge in den Mizellen, um so weniger Chloratome sind bei beiden in einem Mizellenäquivalent eingeschlossen; bei der alkalipeptisierten Zinnsäure sind umgekehrt um so mehr Äquivalente Alkaliverbindung in den Mizellen eingeschlossen, je geringer der relative Alkaligehalt in den Mizellen ist (siehe I. und II. Mitteilung). Ein ausführlicher Vergleich der kolloiden Oxyde sei einer späteren Mitteilung vorbehalten. Beim kolloiden Eisenoxyd (siehe II. Mitteilung) ist es möglich, aus den A- und B-Werten und der ultramikroskopischen Auszählung die ungefähr mittlere Zusammensetzung und Ladung der Mizellen anzugeben. In der Schreibweise von Zsigmondy würde sich beispielsweise die Zusammensetzung der Mizellen des gealterten Eisenoxydsols 0 durch folgende Formel versinnbildlichen lassen:

$$\left(\boxed{75{\cdot}35\ Fe_2O_3;\ 7{\cdot}86\ HCl;\ x H_2O}\ FeO^+ \right)_{10230} + 10230\ Cl^-.$$

Die mittlere Zusammensetzung der Mizellen des kolloiden Chromoxyds, beispielsweise von Sol 2 mit den Werten 21·32 und 1·073 für A und B, würde dann etwa folgendermassen veranschaulicht werden können:

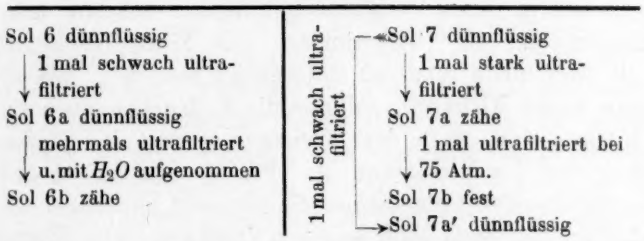
$$\left(\boxed{20{\cdot}82\ Cr_2O_3;\ 1{\cdot}073\ NH_4Cl;\ x H_2O}\ CrO^+ \right)_n + n\ Cl^-.$$

Da die Chromoxydsole im Ultramikroskop einen beim Verdünnen des Sols nicht auflösbaren Amikronenkegel zeigen, also nicht auszählbar sind, konnte hier n nicht bestimmt werden. Versuche, die Teilchenzahl durch Messen des osmotischen Druckes gegen das Ultrafiltrat zu bestimmen, sind im Gange. Wie sich weiter unten noch er-

geben wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass das eingeschlossene Chlor in Form von Chlorammonium in den Mizellen vorhanden ist; bei der Ungewissheit, ob das Chromoxyd als Anhydrid oder in Form eines Hydrates vorliegt, ist an der bisherigen Schreibweise festgehalten worden, nur der Einfachheit halber wurde CrO^- als aufladendes Ion gewählt, obwohl definierte wasserlösliche basische Chromchloride nicht bekannt sind.

Um näheren Aufschluss über die Beständigkeit der Mizellen bzw. ihre Veränderung bei der Ultrafiltration zu gewinnen und um die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mizellen vom Elektrolytgehalt der intermizellaren Flüssigkeit festzustellen, wurden nun einige der oben beschriebenen Sole abermals ultrafiltriert.

Tabelle 3.



Ein Teil von Sol 6 wurde wieder durch Ultrafiltration durch ein Kollodiumfilter eingeengt und die so gewonnene konzentrierte Lösung mit etwas Wasser verdünnt: Sol 6a (siehe Tabelle 3). Aus diesem Sol 6a wurde nun weiter durch mehrmaliges intensives abwechselndes Ultrafiltrieren und Wiederaufnehmen des Rückstandes mit Wasser das vollkommen klare Sol 6b hergestellt. Dabei setzte sich bei sehr weitgehender Ultrafiltration das kolloide Chromoxyd in einer dicken zähen Schicht, ähnlich wie Gelatine beim Ultrafiltrieren einer Gelatinelösung, auf dem Filter fest, und die Ultrafiltration konnte nur unter häufigem Umrühren fortgesetzt werden. Das Ultrafiltrat blieb immer vollkommen chromfrei, selbst wenn das Wasser so weit entfernt worden war, dass der Rückstand einen zähen Kuchen bildete, liess er sich noch unter intensivem Verreiben mit etwa dem gleichen Volum warmen Wassers zu einem vollständig klaren Sol lösen, das ganz tief dunkelgrüne Farbe hatte und syrupdick war: Sol 6b[1]). Aus Sol 7 wurde durch einmaliges

[1]) C. Paal fand, dass bei der Reduktion von Ammoniumchromat mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium ein reversibles Gel von Chromihydroxyd entsteht, das aber auch noch unverändertes Chromat und kolloides Palladium enthält [Ber. 47, 2211 (1914)].

Ultrafiltrieren, ohne dann Wasser zuzufügen, ein dem Sol 6b in der Konzentration und Konsistenz nahestehendes Sol 7a gewonnen. Nachdem die zähflüssigen Sole 6b und 7a drei bis vier Tage gestanden hatten, war ihre Viskosität immer mehr gestiegen, so dass sie schliesslich beim Neigen des Gefässes kaum noch Formänderungen zeigten, eine Erscheinung, die auch bei anderen Solen, die auf ähnliche Weise durch weitgehendes Ultrafiltrieren und Aufnehmen mit wenig Wasser hergestellt waren, immer wieder beobachtet wurde. Die Sole sind also zunächst dünnflüssig und gehen dann von selbst in einen sehr zähflüssigen Zustand über, obwohl sie nur 3·6% und 4·5% Chromoxyd enthalten, eine Erscheinung, die vielleicht in einem hohen Wassergehalt der Mizellen und einem allmählichen Zusammentritt der einzelnen Mizellen zu Mizellverbänden seine Erklärung finden kann. Die zähen Sole lassen sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen, alle bleiben beim Erhitzen auf 100° unverändert, die Elektrolytempfindlichkeit nimmt mit steigendem relativen Chlorgehalt sehr ab. Die syrupösen Sole zeigen starke Klebkraft, solange die Klebstellen noch nicht vollständig trocken sind, nach dem Trocknen springt das Chromoxyd in Schüppchen von den Klebstellen ab. Proben von Sol 6a und 6b im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium eingedunstet, hinterliessen schwarzgrüne Schollen, auf denen beim weiteren Trocknen im Exsikkator weisse Ausblühungen sichtbar werden; diese bestanden aus mikroskopischen Kriställchen und wurden analytisch als Chlorammonium identifiziert; abgesehen von anderen Gründen veranlasste uns dieser Befund, in das oben angeführte Symbol für das kolloide Chromoxyd das eingeschlossene[1]) Chlor als Chlorammonium einzusetzen. Diese Trockenrückstände lösen sich nicht mehr in Wasser.

Aus dem Sol 7a konnte durch Ultrafiltration in dem erwähnten Druckapparat bei 75 Atmosphären für die in Tabelle 1 angegebenen Leitfähigkeitsmessungen noch eine genügende Menge Ultrafiltrat abgepresst werden; dabei verblieb auf dem Filter eine ziemlich harte, spröde Masse, Präparat 7b, die sich, obwohl noch stark wasserhaltig, trocken anfühlte und sich zwischen den Fingern bröcklich zerreiben liess. Sie konnte aber durch gutes Verreiben mit wenig warmem Wasser restlos zu einer in der Durchsicht vollständig homogen erscheinenden Lösung zerteilt werden. Das trockene Präparat 7b enthielt 26·42% Cr_2O_3, 2·46% Cl und rund 71% H_2O in Gewichtsprozenten.

[1]) Diese Tatsache spricht ebenso wie die Existenz einer wohl definierten intermizellaren Flüssigkeit gegen die Auffassung von Wo. Pauli, dass die Mizellen der Sole den Komplexverbindungen zuzurechnen sind.

Das kolloide Chromoxyd, welches wir unter Händen hatten, besass nach alledem schon stark lyophilen oder resolublen Charakter.

Endlich wurde noch ein Sol 7a durch mässige Ultrafiltration von Sol 7 und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser gewonnen.

Von den Präparaten 6a, 7a, 7b und 7a wurde der Chlor- und Chromgehalt, von Sol 6a und 7a die Leitfähigkeit des Sols und Ultrafiltrats bestimmt, in Sol 6a auch die Wanderungsgeschwindigkeit des Mizellions. In allen Ultrafiltraten war analytisch Chlor nur in Spuren und kein Chrom nachweisbar. Tabelle 1 gibt die gefundenen Werte.

Es zeigt sich, dass das Verhältnis $Cr_2O_3 : Cl$ im Sol und in den Mizellen durch Ultrafiltration und sogar durch Aufnahmen des Rückstandes mit Wasser keine wesentliche Änderung erleidet; dasselbe gilt für die Grössen A und B, durch welche die Ladung und Zusammensetzung der Mizellen näher bestimmt werden. Das durch weitgehende Ultrafiltration aus Sol 7 gewonnene und daher schon sehr zähe Sol 7a z. B. zeigt praktisch dieselbe Chlorverteilung wie das Ausgangssol. Diese Tatsache ist eine weitere Stütze von prinzipieller Bedeutung für die ganze Untersuchungsmethode, die ja von der Voraussetzung ausgeht, dass durch Ultrafiltration sich aus dem Sol intermizellare Flüssigkeit gewinnen lässt, ohne dass dabei die Zusammensetzung und Ladung der Mizellen geändert wird. Die Richtigkeit dieser Annahme war schon früher vor allem durch die Untersuchungen von Maffia (siehe II. Mitteilung) sehr wahrscheinlich gemacht worden. Der besseren Übersicht halber seien die von uns untersuchten Präparate nach ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften in Tabelle 3 kurz zusammengestellt. Auch unter extremen Bedingungen, wenn man also beispielsweise mehrmals hintereinander abwechselnd ultrafiltriert und mit Wasser wieder aufnimmt (Sol 6b) oder so energisch ultrafiltriert, dass eine harte, spröde, bröcklige Masse zurückbleibt (Sol 7b), sind zwar merkbare aber keine wesentlichen Änderungen in dem Verhältnis $Cl : Cr$ im Sol eingetreten. Das rührt vor allem daher, dass nur ein relativ geringer Bruchteil des Gesamtchlors sich in der intermizellaren Flüssigkeit befindet. Damit hängt es auch zusammen, dass man durch wiederholte Ultrafiltration und Aufnahme mit Wasser ein Sol nicht schneller vom Elektrolyt befreien kann als durch Dialyse, wie man wohl zunächst annehmen könnte; im Gegenteil, man erreicht diesen Zweck durch Dialyse weit bequemer. Dagegen ist die Ultrafiltration vorzüglich dazu geeignet, ein Sol ohne wesentliche Änderung seiner mizellaren Zusammensetzung weitgehend zu konzentrieren.

Die den bisherigen Mitteilungen zugrunde liegende Auffassung, dass die Mizellionen wie gewöhnliche Elektrolytionen behandelt werden können, hat sich auch zur Aufklärung der zahlenmässigen Verhältnisse bei der gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloidelektrolyte erfolgreich anwenden lassen. Die Verhältnisse bei der Fällung sind nach unseren bisherigen Messungen an sehr verschiedenartigen Kolloiden (z. B. SnO_2, Cr_2O_3, Gelatine, Farbstoffe) nur von der Grösse A, der Äquivalentaggregation, abhängig, mithin vom elektrochemischen Äquivalent der beiden sich gegenseitig fällenden Kolloide und zwar derart, dass die Kolloidelektrolyte sich nach ebenso einfachen stöchiometrischen Verhältnissen umsetzen wie die gewöhnlichen Elektrolyte. Zwischen beiden besteht auch in dieser Beziehung kein prinzipieller Unterschied. Näheres hierüber wird in Kürze berichtet werden.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Zum Mechanismus der gegenseitigen Fällung von Kolloiden.

Von

Robert Wintgen und Hans Löwenthal.

(Eingegangen am 29. 3. 24.)

In vorhergehenden Mitteilungen[1]) über die Zusammensetzung der Mizellen in kolloiden Lösungen ist der Begriff der Äquivalentaggregation abgeleitet worden. Darunter wird die Anzahl Moleküle bzw. Atome verstanden, auf die in einem Kolloidteilchen ein elektrisches Elementarquantum entfällt. Ebenso wie wir die Konzentration einer kristalloiden Lösung in Äquivalenten messen, wollen wir die Konzentration einer kolloiden Lösung, wenn sie elektrisch geladene Teilchen enthält, in Äquivalentaggregaten ausdrücken. Ein Äquivalentaggregat ist daher das Gewicht eines Kolloidteilchens, dividiert durch die Anzahl seiner Ladungen. Da es sich in den oben erwähnten Arbeiten herausgestellt hatte, dass die Mizellionen sich weitgehend wie Elektrolytionen behandeln lassen, lag es nahe, den Versuch zu machen, ob sich diese Auffassung auch auf die gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide übertragen liess. Beobachtungen bei der Fällung von Gelatine durch kolloides Chromoxyd wiesen ebenfalls in diese Richtung[2]). Wir konnten zeigen, dass bei Anwendung von Chromoxydhydrosolen verschiedener Zusammensetzung von einem Äquivalentaggregatgewicht, also von einem Äquivalentaggregat Cr_2O_3, ausgedrückt in Gramm, aus einer Gelatinelösung immer dieselbe Menge Gelatine gefällt wurde,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 238 (1922); **107**, 403 (1923); siehe die vorhergehende Arbeit.

[2]) Siehe R. Wintgen und H. Löwenthal: Über die Abhängigkeit der gegenseitigen Fällung von Gelatine und kolloidem Chromoxyd in ihren Hydrosolen von der Äquivalentaggregation der Chromoxydmizellen, ein Beitrag zur Theorie der Chromgerbung (erscheint gleichzeitig in der Kolloidzeitschr.).

unabhängig von der Verdünnung der beiden Sole[1]). Auf diese Weise liess sich das Äquivalentaggregatgewicht der Gelatine bestimmen.

Wenn die oben entwickelte Vorstellung richtig ist, so müssten sich entgegengesetzt geladene Mizellionen, falls sie in äquivalenten Mengen vorhanden sind, wie die gewöhnlichen Ionen bei der Bildung eines unlöslichen Niederschlages, völlig fällen, und es müssen sich die Mengen der beiden Sole, die zur Erreichung der vollständigen gegenseitigen Fällung des Minimalfällungspunktes nötig sind, berechnen lassen, wenn die Normalitäten der beiden Sole bekannt sind, d. h. ihre Gehalte, ausgedrückt in Äquivalentaggregatgewichten. Sind für die beiden sich fällenden Sole n_1 und n_2 die Normalitäten, so ist

$$n_1 \cdot x_1 = n_2 \cdot x_2, \qquad (1)$$

wenn x_1 und x_2 die Volumina der Sole bedeuten, die zur vollständigen gegenseitigen Fällung notwendig sind. Wir wählten aus weiter unten zu besprechenden Gründen zur Prüfung dieser Gesetzmässigkeit zwei Sole von verschieden weit mit Alkali peptisierter Zinnsäure und die in der letzten Mitteilung (loc. cit.) näher charakterisierten Chromoxydsole 1 bis 9.

Aus einer sorgfältig ausgewaschenen Zinnsäuresuspension, die durch Hydrolyse von Zinntetrachlorid mit viel Wasser erhalten worden war, wurden mit reinster karbonatfreier Kalilauge in der üblichen Weise durch mehrtägiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, der ebenso wie der Kochkolben aus Jenenser-Glas gefertigt war, zwei Sole hergestellt und zwar Sol 48·72, das also auf 1 Mol K_2O 48·72 Mole SnO_2 enthielt und Sol 98·77, bei dem das Verhältnis $SnO_2 : K_2O$ 98·77 betrug.

Beide Sole wurden analysiert, ultrafiltriert und die Leitfähigkeiten von Sol und Ultrafiltrat bei 25·0° gemessen. Die Wanderungsgeschwindigkeiten u wurden aus Tabelle 7 der Arbeit von Wintgen[2]) interpoliert und die Äquivalentaggregation

$$A = m_1 \frac{\Lambda}{1000 \varkappa_m}$$

berechnet. In der Tabelle 1 sind die Werte zusammengestellt. Die A-Werte der Tabelle 1 sind bedeutend kleiner als diejenigen der entsprechenden Sole der I. Mitteilung. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass die Sole der I. Mitteilung aus einem stark gealterten Gel der Zinn-

[1]) Vortrag auf der Tagung der kolloidchemischen Gesellschaft, Jena 1923, wo auch bereits auf die Fragestellung dieser Arbeit kurz eingegangen wurde.

[2]) I. Mitteilung, loc. cit.

säure bereitet wurden, während die Sole der Tabelle 1 dieser Arbeit aus einem ganz frisch bereiteten Gel hergestellt worden sind. Ausserdem war zur Herstellung der ersten Präparate nach dem Zufügen der Kalilauge nur 1 Stunde, bei den letzteren mehrere Tage am Rückflusskühler gekocht worden. In der Tabelle 1 sind die Werte zusammengestellt. Hier bedeuten $\varkappa_s$, $\varkappa_m$ und $\varkappa_i$ die spezifischen Leitfähigkeiten von Sol, mizellarem Anteil und Ultrafiltrat; m_1 sind die Mole SnO_2 im Liter Sol. $\Lambda = u + v$ ist die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation. Wie oben erwähnt, ist die Normalität der Zinnsäuresole gegeben durch

$$n_1 = \frac{m_1}{A} .$$

Mit diesen Solen und den oben besprochenen kolloiden Chromoxydlösungen, deren für diese Untersuchungen wesentliche Daten noch einmal in Tabelle 2 zusammengestellt sind, wurden Füllungsversuche

Tabelle 1.

Sol	m_1	$\varkappa_s \cdot 10^3$	$\varkappa_i \cdot 10^3$	$\varkappa_m \cdot 10^3$	u	v	Λ	A	n_1
48.72	0·08056	0·1933	0·0618	0·1315	74·6	41·0	115·6	70·21	0·001148
98·77	0·08097	0·1085	0·0406	0·0679	74·6	28·6	103·2	123·0	0·000658

Tabelle 2.

Sol	1	2	3	4	5	7	8	9
m_1	0·05869	0·1153	0·05671	0·1004	0·1768	0·1124	0·0418	0·1191
m_2	0·00470	0·01180	0.00930	0·01800	0·04127	0·04800	0·03418	0·1557
A	25·46	21·32	12·53	12·87	11·87	8·51	4·02	3·93
$[Cl\bar{k}] = n_2$	0·002304	0·005406	0·004526	0·00780	0·01489	0·01321	0·01040	0·03028

ausgeführt bei folgender Versuchsanordnung. In eine Reihe von Reagenzgläsern wurden genau abgemessene steigende Mengen Zinnsäurehydrosol gegeben, 5 ccm Wasser hinzufügt, und dann genau abgemessene fallende Mengen Chromoxydhydrosol, das vorher passend verdünnt war (siehe Tabelle 3). Die Menge der beiden Sole, die zusammengebracht wurden, betrug zusammen 2 ccm, so dass das Gesamtvolum stets 7 ccm ausmachte.

Es trat eine ziemlich enge Fällungszone auf mit einem deutlichen Maximum. Dieser Maximalfällungspunkt konnte sehr scharf daran bestimmt werden, dass, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte,

was sehr schnell geschah, die überstehende Flüssigkeit keinen oder nur einen sehr geringen Tyndallkegel zeigte, während dieser bei ganz geringen Änderungen in den Mengenverhältnissen beider Sole sofort deutlich auftrat. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zu finden.

Tabelle 3.

Cr_2O_3-Sol			SnO_2-Sol	$x_1 : x_2 =$ ccm Cr_2O_3-Sol : ccm SnO_2-Sol	
Nr.	Verdünnung	n_2	n_1	gef.	ber.
1	1	0·002304	0·001148	0·68 : 1·32	0·66 : 1·34
2	5	0·001081	0·001148	0·95 : 1·05	1·03 : 0·97
3	10	0·0004526	0·001148	1·40 : 0·60	1·43 : 0·57
4	5	0·001560	0·001148	0·85 : 1·15	0·85 : 1·15
5	10	0·001489	0·001148	0·85 : 1·15	0·87 : 1·13
7	10	0·001321	0·001148	0·85 : 1·15	0·93 : 1·07
8	10	0·001040	0·001148	1·07 : 0·93	1·05 : 0·95
9	100	0·0003028	0·001148	1·55 : 0·45	1·58 : 0·42
1	10	0·0002304	0·000658	1·48 : 0·52	1·47 : 0·53
2	10	0·0005406	0·000658	1·10 : 0·90	1·05 : 0·95
3	10	0·0004526	0·000658	1·19 : 0·81	1·18 : 0·82
4	10	0·0007800	0·000658	0·92 : 1·08	0·92 : 1·08
5	20	0·0007445	0·000658	0·94 : 1·06	0·94 : 1·06
8	10	0·001040	0·000658	0·78 : 1·22	0·87 : 1·13
9	100	0·0003028	0·000658	1·37 : 0·63	1·45 : 0·55

Wenn die Summe der Volumina der beiden fällenden Sole 2 ccm beträgt, geht Gleichung (1) über in

$$n_1 x_1 = n_2 (2 - x_1),$$

woraus folgt

$$x_1 = \frac{2 n_2}{n_1 + n_2}, \tag{2}$$

$$x_2 = 2 - x_1. \tag{3}$$

Die Normalität der Chromoxydhydrosole, n_2 ergibt sich ebenso wie die der Zinnsäurehydrosole. Da in den Chromoxydhydrosolen ebensoviel kompensierende Chlorionen vorhanden sind wie Äquivalentaggregate kolloiden Chromoxyds, so ist die Normalität dieser Sole auch durch den Wert $[Cl_k^-]$ gegeben. Die Zahlen der Tabelle 3 zeigen, dass die gefundenen Werte mit den auf diese Weise berechneten Werten sehr gut übereinstimmen. Es ergibt sich also, dass die gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Mizellionen tatsächlich ebenso nach Äquivalenten erfolgt, wie die gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kristalloidionen bei der Bildung eines unlöslichen Niederschlages. Somit

ist der Begriff der Normalität und des Äquivalentgewichtes, wie es ja auch in dieser Arbeit geschehen ist, auf die Lösung eines Mizellkolloids ebenso gut anwendbar wie auf die Lösung irgendeines beliebigen Elektrolyten. Ein grundsätzlicher Unterschied besteht in dieser Beziehung zwischen einer kolloiden und einer kristalloiden Lösung nicht.

Natürlich dürfen bei der Fällung nicht gleichzeitig sekundäre Prozesse eintreten, die die Mizellen in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften ändern. Die Elektrolyte, die in den Solen sowohl in der intermizellaren Flüssigkeit wie in den Mizellen vorhanden sind, dürfen z. B. nicht miteinander reagieren. Da diese Elektrolyte in den Mizellverband einzudringen vermögen, können sie Veränderungen hervorrufen, die den Charakter der reinen Kolloidfällung verdecken. Fällt man z. B. kolloides Eisenoxyd, das Salzsäure enthält, mit kolloider Zinnsäure, in der Alkali vorhanden ist, so erhält man keine Äquivalenz. Hiermit hängt es auch zusammen, dass in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Arthur W. Thomas und Lucille Johnson[1]) die Verhältnisse bei der gegenseitigen Fällung von Kolloiden so verwickelt zu liegen scheinen. Während nach unserer Vorstellung nur die Konzentration der kompensierenden Ionen (durch die, wie oben erwähnt, die Normalität der Lösung bestimmt wird) für die Lage des Maximalfällungspunktes bestimmend ist, tritt nach ihrer Auffassung meist dann maximale gegenseitige Fällung ein, wenn Äquivalenz besteht zwischen den Peptisationsmitteln der beiden reagierenden Sole (Eisenoxyd-Sol und Kieselsäure-Sol). Dieses trifft aber, wie auch die Verfasser betonen, nur auf einen Teil ihrer Versuchsergebnisse zu.

In diesem Zusammenhang sei auch eine ältere Arbeit von Lottermoser[2]) erwähnt, die sich mit der gegenseitigen Fällung von Silberjodidsolen befasst, deren Teilchen entweder durch adsorbierte Jod-Ionen negativ oder durch adsorbierte Silber-Ionen positiv geladen sind. Hier handelt es sich aber wohl kaum um einen reinen Fall der typischen gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Mizellionen. Die von uns verwandten Zinnsäure- und Chromoxydhydrosole waren zur Aufklärung des reinen Reaktionsmechanismus bei der gegenseitigen Fällung von Kolloiden insofern besonders günstig, als sie nur ganz indifferente kristalloide Elektrolyte enthalten. — Komplikationen können auch dadurch eintreten, dass die Mizellen eines besonders feinteiligen Kolloides in besonders grobe und schwammige Mizellen oder Mizellverbände

[1]) The Mechanisme of the Mutual Precipitation of certain Hydrosols, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2532 (1923).

[2]) Kolloidzeitschr. **6**, 78 (1910).

eines anderen Kolloids eindringen und in ihnen durch die dort vorhandenen Elektrolyte gefällt werden; Verhältnisse wie sie vielleicht bei der Fällung von besonders feinteiligen aber noch kolloiden Farbstoffen durch Chromoxydlösungen unter Umständen eine Rolle spielen.

Auf Vorschlag von Zsigmondy wurden 3 Farbstoffe: Benzopurpurin 4b, Benzopurpurin 10b und Kongorot auf ihr Verhalten gegen einige Chromoxydsole kurz untersucht. Auch hier trat eine sehr schmale Fällungszone auf mit einem gut erkennbaren Maximum.

Beteutet n die Normalität des Chromoxydsols, M das Molekulargewicht des Farbstoffs (also sein Formelmolekulargewicht), x_1 und x_2 wie vorher die verbrauchten ccm der Sole im Maximalfällungspunkte, sowie g die Gramme Farbstoff in einem Liter Lösung (bei unseren Versuchen war g immer gleich 1), so ist die Äquivalentaggregation A des Farbstoffs:

$$A = \frac{g \cdot x_2}{M \cdot x_1 \cdot n}.$$

Tabelle 4 bringt die Ergebnisse.

Tabelle 4.

Farbstoff	Benzopurpurin 4b $M = 724$	Benzopurpurin 10b $M = 756$	Kongorot $M = 694$
Cr_2O_3-Sol	4, 5, 8	4, 5, 8	8, 9
A	2·17; 1·99; 2·07	1·48; 1·65; 1·70	1·68; 1·87
	Mittel: 2·08	Mittel: 1·61	Mittel: 1·77

Die Äquivalentaggregation der untersuchten Farbstoffe scheint also in wässerigen Lösungen relativ klein zu sein, was mit dem, was man sonst über den Zerteilungsgrad dieser Farbstoffe in Wasser weiss, gut übereinstimmt.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Die potentiometrische Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Quecksilber.

Von

Ernst Cohen und H. R. Bruins.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 4. 24.)

1. Diffusion ist eine so allgemein auftretende Naturerscheinung, dass schon aus diesem Grunde der genauen Kenntnis von Diffusionskonstanten grosse Bedeutung beizulegen ist.

Während wir hier physiologische und geologische Vorgänge ausser Betracht lassen wollen, sei darauf hingewiesen, dass Diffusionsmessungen uns instand setzen, den Widerstand zu berechnen, den eine gelöste Molekel bei ihrer Bewegung in einer Flüssigkeit unter dem Einfluss einer äusseren Kraft erleidet, so dass derartige Messungen für die Kenntnis des molekularen Zustandes der Flüssigkeiten von grosser Bedeutung werden dürften.

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung [1]), in welcher wir ein Präzisionsverfahren beschrieben zur Bestimmung jener Konstanten, haben wir bereits darauf hingewiesen, dass infolge der grossen experimentellen Schwierigkeiten, welche bei derartigen Messungen vorliegen, sehr bedeutende Differenzen (5, 10, ja selbst 60 %) in den Ergebnissen verschiedener Autoren bestehen.

Da wir nicht allein den Einfluss der Temperatur, sondern auch denjenigen des Druckes auf den Diffusionsvorgang zu studieren beabsichtigten, und sich unsere früher beschriebene Methode zu dem letztgenannten Zwecke nicht eignete, haben wir nach einem anderen Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 349 (1923).

fahren gesucht, das uns instand setzt, Diffusionskoeffizienten innerhalb gewisser Grenzen bei beliebigen Temperaturen und Drucken genau zu messen.

Nachdem dies uns nunmehr gelungen ist, soll dieses Verfahren, das sich auf die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten von Metallen in Quecksilber bezieht, näher erörtert werden.

2. Das Prinzip, welches tatsächlich bereits vor 30 Jahren von Des Coudres beschrieben wurde [1]), ist folgendes:

Man bringt in die Oberfläche einer Quecksilbersäule, welche als unendlich lang betrachtet werden kann, und die als Kathode benutzt wird, mittels Elektrolyse einer Salzlösung des zu untersuchenden Metalls, einen gewissen Betrag desselben und lässt dieses in die Quecksilbermasse hineindiffundieren.

Die Geschwindigkeit, mit welcher dies geschieht, wird gemessen, indem man zu bestimmten Zeiten nach der Elektrolyse die Potentialdifferenz ermittelt zwischen der Quecksilberoberfläche (welche nunmehr ein äusserst verdünntes Amalgam geworden ist) und einer konstanten Elektrode, welche in bezug auf das diffundierende Metall umkehrbar ist.

Dieses Verfahren zur Messung der Diffusion in Quecksilber weist mehrere Vorteile gegen andere [2]) auf, die wir später erörtern werden.

Schon früher [3]) haben wir darauf hingewiesen, dass diejenigen Methoden der Diffusiometrie im allgemeinen den Vorzug verdienen, bei denen jeder Versuch eine grössere Anzahl von Werten des Diffusionskoeffizienten liefert und bei welchen es unnötig ist, das Diffusiometer während des ganzen Vorganges zu berühren.

Diesen Bedingungen wird bei dem von uns befolgten Wege genüge geleistet.

3. Wie sich ergeben wird, traten bei der Prüfung des neuen Verfahrens mehrere systematische Abweichungen auf; dieselben liessen sich indes umgehen durch Innehalten gewisser Bedingungen.

Des Coudres, welcher einige vorläufige Messungen mit Zink als Diffundens ausführte, fand zwar einen der Theorie entsprechenden Verlauf der Diffusion, aber die von ihm berechnete Diffusionskonstante war hundertmal zu gering [4]). Unsere Ausführungen werden ergeben, dass diesem Resultat Bedeutung nicht beizulegen ist.

---

[1]) Wied. Ann. N. F. **52**, 191 (1894).

[2]) Zum Beispiel von Wogau, Ann. d. Physik (4) **23**, 345 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 349 (1923).

[4]) Verh. d. Ges. d. Naturforscher und Ärzte, Bremen 1890, Abteilungssitzungen, S. 54.

4. Wir haben uns speziell mit dem Studium der Diffusion des Cadmiums in Quecksilber bei 20·00° C. befasst. Da die Konzentrationen während der Diffusion äusserst gering waren (höchstens 60 mg *Cd* pro 100 g Quecksilber, das ist also 0·06 %), ist der von uns ermittelte Diffusionskoeffizient als der „wahre“ [1]) bei jener Temperatur zu betrachten, das heisst als der der Diffusion bei unendlich grosser Verdünnung.

Nachstehend geben wir zunächst eine Beschreibung der benutzten Apparate, Materialien und des Arbeitsverfahrens, sodann die Resultate der Prüfung der Methode und schliesslich die Ergebnisse der definitiven Bestimmungen des Diffusionskoefffzienten.

Das Diffusiometer.

5. Dieses ist in Fig. 1 abgebildet. Dasselbe besteht aus einem Glaszylinder, dessen zylindrische Form für den benutzten Teil seiner Höhe sorgfältigst kontrolliert worden war. Der Durchschnitt war mittels kathetometrischer Ausmessung der Höhe von genau eingewogenen Quecksilbermengen ermittelt worden.

In diesem Gefäss befindet sich eine Quecksilbersäule *Hg*; deren Höhe (etwa 3 cm) ist derart, dass sie für unsere Zwecke als unendlich lang zu betrachten ist. Auf das Quecksilber gibt man eine wässerige Cadmiumsulfatlösung.

Am stellt die (in bezug auf *Cd* umkehrbare) konstante Elektrode dar, gegen welche man das Potential der Quecksilberoberfläche (verdünntes Amalgam) während der Diffusion misst. *Am* ist ein kleiner Glaseimer, welcher mit einem Cadmiumamalgam gefüllt ist, das bei der Versuchstemperatur heterogen sein soll. (Das von uns verwendete Amalgam war etwa 10 gewichtsprozentig, Summe = 100.)

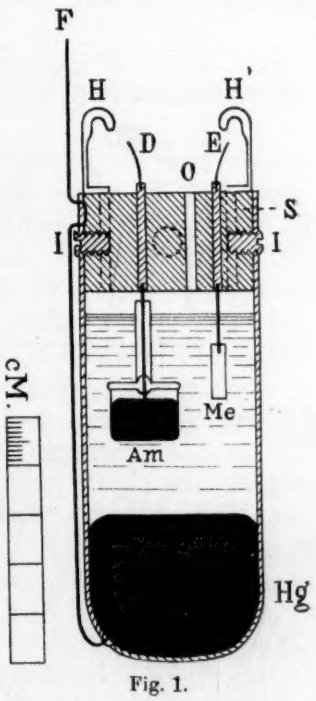


Fig. 1.

Me ist ein Stab reinsten Cadmiums (sogenanntes „Cadmium Kahlbaum“, Verunreinigung etwa 0·005 %), welcher bei der Elektrolyse als Anode benutzt wird.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 349 (1923), speziell S. 353 ff.

Sowohl *Am* wie *Me* sind mit dem Hartgummistopfen *S* verbunden, welcher sich mittels vierer Elfenbeinschrauben I mit dem Glaszylinder verbinden lässt.

D, *E* und *F* sind Platindrähte, welche mit *Am*, *Me* bzw. mit *Hg* in Verbindung stehen. Dieselben vermitteln die Verbindung zwischen der Quecksilbersäule (bzw. den Elektroden *Me* und *Am*) und den weiter unten zu nennenden Messinstrumenten. Die Cadmiumelektrode *Me* ist von gehärtetem Filtrierpapier umgeben, welches dem Herabfallen kleiner Cadmiumteilchen während der Elektrolyse vorbeugt.

Die elektrischen Messapparate.

6. Die Apparate, welche bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten weiter benutzt werden, sowie deren Schaltung sind in Fig. 2 schematisch dargestellt.

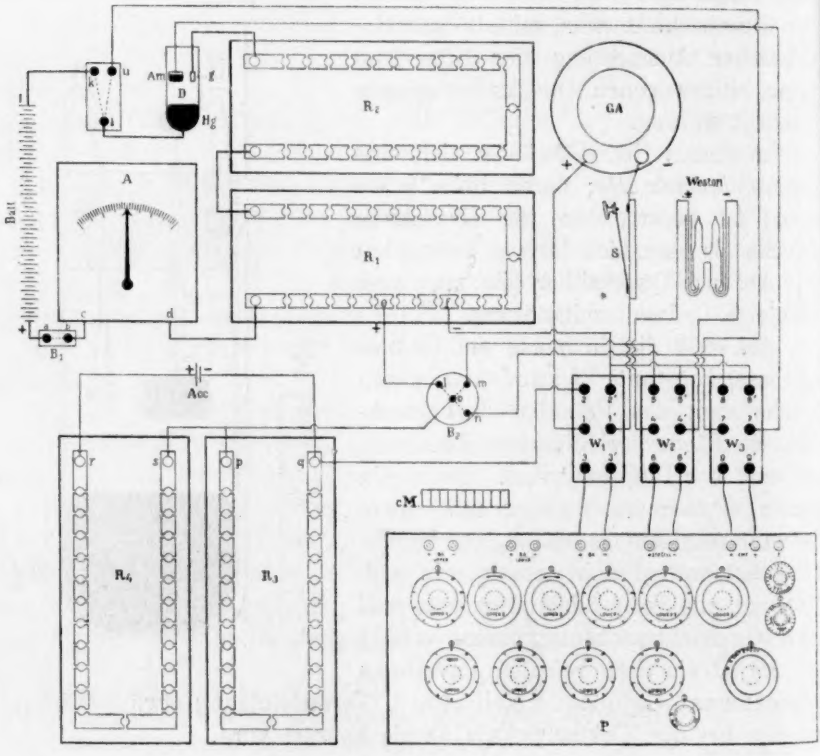


Fig. 2.

Die auszuführenden Manipulationen sind folgende:

A. Elektrolyse der Cadmiumsulfatlösung während einer bekannten Zeit mittels eines Stromes von bekannter Stärke. Dabei ist *Me* Anode, *Hg* Kathode. Hierbei wird Cadmium mit konstanter Geschwindigkeit elektrolytisch in der Quecksilberoberfläche abgeschieden. Die Stromstärke muss konstant sein und wurde deshalb fortlaufend kontrolliert.

B. Nachdem man den Strom unterbrochen hat, ist die E. K. zwischen *Am* und der Oberfläche des bei der Elektrolyse gebildeten, äusserst verdünnten Amalgams während einer beliebig langen Zeit zu bekannten Zeitpunkten zu messen.

7. Zu A. Zwecks Ausführung der Elektrolyse in der unter A. genannten Art und Weise verbindet man das Quecksilbernäpfchen *a* mit *b* und *i* mit *k*; dann ist der elektrolysierende Strom, welcher von 25 in Spannung geschalteten Akkumulatoren (Batt.) geliefert wird, geschlossen.

Derselbe durchläuft dabei das Milliamperemeter *A*, mehrere Rheostaten R_1, R_2 und das Diffusiometer $G - Hg$. Die verwendete Stromstärke war stets kleiner als 6 Milliampere.

Wir benutzten eine grössere Batterie, während ein entsprechend grosser Widerstand in die Leitung eingeschaltet wurde. Zweck dieses Vorgehens war, die Stromstärke in bequemer Weise durch Regulierung des Widerstandes konstant halten zu können. Es bildet ja das Diffusiometer ein galvanisches Element, dessen E. K. sich fortwährend ändert.

Die Bestimmung und fortlaufende Kontrolle der Stromstärke während der Elektrolyse erfolgte durch Messung der Potentialdifferenz, welche zwischen den Punkten *e* und *f* (in dem Widerstandssatze R_1) eines bekannten Widerstandes (300—600 Ω) herrschte.

Die Potentialmessungen werden nach dem Poggendorffschen Verfahren ausgeführt; hierbei wurden die geeichten Rheostaten R_3 und R_4[1]), ein Galvanometer (nach Deprez-d'Arsonval) *GA*, welches nach Julius erschütterungsfrei aufgehängt war[2]), sowie ein Westonelement benutzt.

Man verbindet die Quecksilbernäpfe *l* und *o* des Schalters B_2, während die Wippe W_1 so liegt, dass deren Näpfe 1 mit 2, und 1′ mit 2′ in Verbindung stehen. Soll das Westonelement eingeschaltet werden, so verbindet man *o* mit *m*, während die Wippe W_2 4 mit 5

[1]) Von Hartmann und Braun, Frankfurt a. M.

[2]) Zeitschr. f. Instr. **16**, 267 (1896); Wied. Ann. N. F. **56**, 151 (1895).

und 4′ mit 5′ in Verbindung setzt. Man achte darauf, die Wippe W_3, welche während der Elektrolyse keine Rolle spielt, zur Vermeidung von Kurzschluss, während jener Zeit in der Lage 7—9, 7′—9′ zu halten, bzw. ganz auszuschalten.

Zu B. Da die E. K. zwischen der Standardelektrode *Am* und der Quecksilberoberfläche sich schnell ändert, besonders kurz nach dem Unterbrechen der Elektrolyse, ist es schwierig, dieselbe in der Poggendorffschen Schaltung mittels Stöpselrheostaten zu messen.

Wir verwendeten deshalb ein Whitesches Potentiometer[1]), welches E. K. (bis 0·1 Volt) schnell zu messen gestattet. Es liessen sich in dieser Weise im Zusammenhang mit der Empfindlichkeit unseres Galvanometers E. K. bis etwa 0·005 Millivolt genau bestimmen.

Zur Messung der E. K. während der Diffusion wurden, nach dem Unterbrechen des Elektrolysestromes, die Wippen W_1, W_2 und W_3 in die Lage 1—3 (bzw. 1′—3′), 4—6 (4′—6′) und 7—9 (7′—9′) gebracht.

Die Schaltung des Potentiometers ist in Fig. 2 dargestellt. Die Schrauben *BA* upper und *BA* lower werden paarweise mit zwei nebeneinander geschalteten Akkumulatoren verbunden. Zur Eliminierung von Thermoströmen während der Messung verbindet man die Schrauben *Z* und *EMF* des Potentiometers untereinander mittels eines Widerstandes, der dem der Flüssigkeit, welche sich im Diffusiometer befindet, gleich ist[2]).

8. Da sich am Anfang der Versuche (vor der Elektrolyse) reines Quecksilber im Diffusiometer befindet, ist dann die Potentialdifferenz zwischen diesem und der Standardelektrode etwa 1 Volt. Es empfiehlt sich, durch Messung dieser Potentialdifferenz festzustellen, dass das Quecksilber tatsächlich rein ist, und nicht infolge eines vorhandenen Kurzschlusses sich darin Cadmium abgeschieden hatte, ehe der Versuch seinen Anfang nimmt. Nun fiel diese Potentialdifferenz aber ausserhalb des Messbereiches des Potentiometers. Aus diesem Grunde verfuhren wir folgendermassen: Man bringt die Wippe W_3 in die Lage 7—8 (7′—8′), während in B_2 die Näpfchen *o* und *n* miteinander in Verbindung stehen. W_1 befindet sich in der oben angegebenen Lage. Es ist dann das Diffusiometer in der Kette, welche das Galvanometer enthält und die E. K. lässt sich nach Poggendorff messen unter Verwendung der Stöpselrheostaten R_3 und R_4.

---

[1]) Das Prinzip dieses vorzüglichen Apparats ist beschrieben in Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1868, 2011 (1914). Unser Instrument (single White potentiometer) Nr. 7621 war von der Firma Leeds und Northrup in Philadelphia geliefert worden.

[2]) White, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1856 (1914), speziell S. 1859.

Die Materialien.

a) Quecksilber.

9. Dieses war nach vorläufiger chemischer Reinigung zweimal unter vermindertem Druck unter Durchleiten von Luft destilliert worden [1]).

b) Cadmiumsulfat.

Zur Verwendung kam ein neutrales Präparat (Kahlbaum, Berlin), wie wir es zur Herstellung von Weston-Normalelementen benutzt hatten.

Das Füllen des Diffusiometers.

10. Da sich das bei der Elektrolyse bildende, sehr verdünnte Amalgam sehr leicht oxydiert durch Spuren von Sauerstoff [2]), wurde die Vorbereitung der Flüssigkeiten sowie das Füllen des Diffusiometers in folgender Weise ausgeführt: Man erhitzt das Quecksilber wenigstens während einer Viertelstunde auf 200° und giesst es nach schneller Abkühlung und Filtration in das Diffusiometer. Nach diesem Verfahren erhält man bessere Resultate, als wenn man das Quecksilber in einem speziellen Apparate zuvor auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff beladet. Sodann giesst man sofort eine vorher ausgekochte Cadmiumsulfatlösung auf das Quecksilber, welche in Vakuo gekühlt und möglichst schnell filtriert wurde. Würde man die Lösung heiss einfüllen, so würde das Cadmiumamalgam der Standardelektrode bei jedem Versuch aufs neue schmelzen und man hätte dann längere Zeit auf die Erreichung des Temperaturgleichgewichts des Amalgams zu warten. Nun setzt man so schnell wie möglich den Stopfen *S* (Fig. 1) auf den Apparat und giesst durch die Öffnung *O* eine gewisse Menge vorher stark erhitzten und noch warmen Öles auf die Lösung, eventuell nach vorherigem Entfernen von Luftblasen, welche dem Quecksilber (Amalgam) anhaften.

Wenn das Füllen in dieser Weise ausgeführt ist, ist die stattfindende Oxydation eine so geringe, dass sich dieselbe während 12 Stunden potentiometrisch nicht mit Sicherheit nachweisen lässt.

In unsern ersten Versuchen elektrolysierten wir vor jedem Versuch eine geringe Menge Cadmium in das Quecksilber, damit etwa vorhandene Spuren Sauerstoff von dem Metall aufgenommen werden könnten. Man ermittelte dann während 18 Stunden die E. K. und folgte in dieser Weise der Oxydation. Am Anfang des Diffusions-

[1]) Hulett, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 611 (1900).

[2]) Hulett und De Lury, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1805 (1908).

versuches wurde dann die Konzentration des verdünnten Amalgams aufs neue potentiometrisch bestimmt und in Rechnung gezogen. Es stellte sich indes dieses etwas umständliche Verfahren als überflüssig heraus.

Die Temperaturregulierung.

11. Das Diffusiometer befindet sich in einem dickwandigen Stahlzylinder (Wandstärke 5 cm), welcher in einem mit Steinöl gefüllten Thermostaten hängt (Inhalt des Thermostaten etwa 70 Liter). Die Wände des Thermostaten, welcher in einem Holzkasten eingebaut ist,

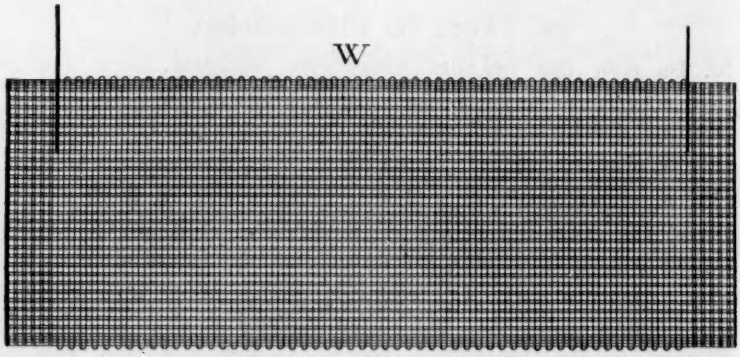


Fig. 3.

sind von Asbestwolle umgeben, wodurch eine vorzügliche Isolierung gegen die Umgebung erzielt wird.

Durch Auflegen einer Libelle auf den oberen Teil des Stahlzylinders überzeugt man sich, dass derselbe horizontal ist, das Diffusiometer infolgedessen vertikal hängt. Auch der Stahlzylinder, dessen obere Seite etwa 15 cm unter der Oberfläche des Steinöls im Thermostaten liegt, ist mit dieser Flüssigkeit gefüllt. Damit die Drähte *E*, *D* und *F* (Fig. 1), welche mit den Kontaktschrauben des Deckels des Stahlzylinders verbunden sind, nicht mit der Wand des Zylinders in Berührung kommen können, umhüllt man das Diffusiometer mit einem Blatt Celluloid.

Da jedwede Erschütterungen bei Diffusionsversuchen peinlichst zu vermeiden sind, war Rührung des Steinöls mittels eines Rührers ausgeschlossen. Wir erzielten eine vorzügliche Konstanz der Temperatur in folgender Weise:

Unter dem Boden des Stahlzylinders (Bodenstärke 10 cm) in einer Distanz von etwa 10 cm, direkt am Boden des Thermostaten brachten wir ein horizontales Erwärmungsnetz an (Fig. 3), welches mittels des

Stromes des städtischen Elektrizitätswerkes geheizt wurde (220 Volt Gleichstrom).

Bei unseren ersten Versuchen umgab dieses Netz den Stahlzylinder in einer Distanz von etwa 4 cm; es befand sich somit in dem Thermostaten etwa in gleicher Höhe wie das Diffusiometer. Bei dieser Anordnung stellte sich indes heraus, dass die Temperatur im oberen Teil des Stahlzylinders etwa 0·1° höher war als im unteren Teil. Infolgedessen existierte eine Temperaturdifferenz zwischen dem Quecksilber und der Amalgamelektrode im Diffusiometer. Befindet das Netz sich genügend tief unter dem Diffusiometer, so ist die Temperatur des Steinöls an der Stelle, wo sich das Diffusiometer befindet, genügend gleichmässig: Temperaturunterschiede in dem Stahlzylinder liegen dann nicht mehr vor.

Ein elektrischer Regulator, den wir bereits früher [1]) beschrieben haben, besorgte die Regulierung. Das Quecksilbergefäss des Regulators soll im Zentrum des Thermostaten stehen, unmittelbar in Berührung mit der Wand des Stahlzylinders. Die Temperaturschwankungen im Steinöl des Thermostaten, an der Stelle, wo sich das Diffusiometer befand, betrugen 0·03°, die im Stahlzylinder weniger als 0·01°, falls die Aussentemperatur höchstens 4° von der Versuchstemperatur verschieden war. Als Thermometer verwendeten wir ein Beckmannsches (in $^1/_{100}°$ geteilt), welches mit einem Normalthermometer, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg-Berlin kontrolliert war, verglichen wurde.

Die Diffusionsversuche wurden erst angefangen, nachdem das Diffusiometer während 12 Stunden auf der Versuchstemperatur gewesen war.

Erschütterungen.

12. Gelegentlich unserer früher beschriebenen Diffusionsmessungen [2]) wurde bereits betont, dass Vibrationen viel weniger störend wirken, falls die Diffusion in einer Flüssigkeit vor sich geht, deren Oberfläche nicht beweglich ist. Wir befinden uns hier in diesem Falle, da das Diffusiometer sich in dem völlig mit Öl gefüllten Stahlzylinder befindet, welcher am oberen Ende mittels eines Stahldeckels abgeschlossen ist. Eventuell eintretende Störungen während der Diffusion würden sich übrigens sofort verraten bei den potentiometrischen Konzentrationsbestimmungen.

[1]) Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell S. 47 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 350 (1923), speziell S. 64.

Der ganze Apparat stand auf einem Zementblock, welcher auf dem Kellergewölbe des Laboratoriums ruhte. Irgendwelche Störung infolge stattgehabter Erschütterungen trat während der Versuche niemals ein.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den Messungen.

13. Die Konzentration (c) des Cadmiums in Milligramm pro Kubikzentimeter Amalgam an der Quecksilberoberfläche nach der Zeit t (in Sekunden), gerechnet vom Anfang der Elektrolyse, beträgt[1]):

$$c = \frac{2Jh}{q\sqrt{\pi D}}(\sqrt{t} - \sqrt{t-\theta})$$

oder:

$$\sqrt{D} = \frac{2Jh}{cq\sqrt{\pi}}(\sqrt{t} - \sqrt{t-\theta}).$$

Es ist hierin:

J = die Stromstärke in Milliampere;

h = das elektrochemische Äquivalent des Cadmiums:

$$= 0{\cdot}0005824 \frac{\text{Milligramm}}{\text{Milliampere}};$$

θ = die Zeit, während welcher die Elektrolyse stattgefunden hat, in Sekunden;

q = die Oberfläche der Quecksilbersäule im Diffusiometer in qcm;

D = der Diffusionskoeffizient in $\frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$.

Wir drücken somit die Zeit aus in Sekunden, die Stromstärke in Milliampere, die Konzentration in Milligramm pro Kubikzentimeter.

Bestimmung der Oberfläche des Quecksilbers im Diffusiometer.

14. Dieselbe wurde folgenderweise ausgeführt: Man gibt eine beliebige Menge Quecksilber in das Glasrohr (Fig. 1) und ermittelt den Stand der Oberfläche am Kathetometer, welches $^1/_{50}$ mm abzulesen gestattete. Man gibt eine genau gewogene Menge Quecksilber zu und wiederholt die kathetometrische Messung eine Stunde später. Dies wurde an mehreren Stellen des Glasgefässes ausgeführt. In dieser Weise wird zu gleicher Zeit kontrolliert, ob das Rohr zylindrisch ist. Es stellte sich heraus, dass die Messungen sich viel bequemer ausführen lassen, wenn man eine Schicht reinen Wassers auf das Quecksilber gibt, welche die Vibrationen des Metalls in starkem Masse dämpft. Ausserdem wird dann die Glaswand befeuchtet und damit werden die Verhältnisse mehr

[1]) Des Coudres, Wied. Ann. N. F. **52**, 191 (1894).

denjenigen ähnlich, welche bei den Diffusionsversuchen vorliegen. Die betreffenden Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst (Temperatur 17° C.).

Tabelle 1.

Gewicht des Quecksilbers in Gramm	Höhe in cm	q berechnet in qcm
359·98	3·156	8·422
349·13	3·059	8·418
354·80	3·110	8·420
352·26	3·086	8·416

Die Oberfläche der Quecksilbersäule ergab sich also im Mittel zu **8·419 qcm.**

15. Die Konzentration c des Cadmiums in der Quecksilberoberfläche wurde berechnet aus der gemessenen E. K. E zwischen dieser Oberfläche und der Elektrode Am. Wir ermittelten auf experimentellen Wege die Beziehung, welche E als Funktion von c darstellt. Dies geschah folgenderweise:

In eine gewogene Menge Quecksilber, welche sich im Diffusiometer befand, wurde mittels Elektrolyse eine bekannte Menge Cadmium gebracht. Dabei nahmen wir dieselben Fürsorgen gegen Oxydation, welche in § 10 beschrieben wurden. Man schüttelt nach der Elektrolyse den Apparat kräftig, so dass das abgeschiedene Cadmium sich homogen im Quecksilber verteilt. Sodann ermittelt man (bei 20·00° C.) die E. K. zwischen dem Amalgam und der Elektrode Am. Derartige Versuche werden mit verschiedenen Cadmiumkonzentrationen wiederholt.

Da bei diesen äusserst verdünnten Lösungen von Cadmium in Quecksilber die Nernstsche Gleichung für die E. K. von Konzentrationsketten streng gültig ist[1]), lässt sich die $E - c$-Kurve mittels der Gleichung:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} lc$$

darstellen. Hierin ist R bekanntlich die Gaskonstante (8·312 Volt-Coulomb), T die absolute Versuchstemperatur, n die Valenz des Cadmiums, ($n = 2$), $F = 96494$ Coulombs und E_0 eine Konstante, welche sich aus Versuchen mit verschiedenen Cadmiumkonzentrationen empirisch ergibt.

[1]) Hulett und De Lury, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1805 (1908).

Tabelle 2 enthält die betreffenden Versuchsergebnisse.

Tabelle 2.
Temperatur 20·00° C.

Gewicht *Hg* in Gramm	Zeit der Elektrolyse in Minuten	*J* in Milliampere	Gewicht des abgeschiedenen *Cd* in Milligramm	Konz. *Cd* in Milligramm pro ccm des Amalgams	*E* in Volt	E_0 in Volt
114·79	180	10·066	63·31^8	7·469	0·057785	0·08316^1
114·54	140	10·056	49·19^7	5·816	0·060935	0·08315^3
114·53	105	10·041	36·84^4	4·356	0·064595	0·08316^8
111·21	100	10·029	35·04^5	4·267	0·06486	0·08317
111·87	210	10·029	73·59^7	8·908	0·055555	0·08315^4

Als Gesamtmittel erhalten wir also $E_0 = 0{\cdot}08316$.

Unsere Gleichung für E lässt sich nunmehr schreiben:

$$E = 0{\cdot}08316 - 0{\cdot}029058 \log c.$$

16. Es werde ferner darauf hingewiesen, dass bei der Berechnung der Konzentration des Cadmiums (in Milligramm pro Kubikzentimeter Amalgam, da in der Gleichung für die Diffusion die Volumkonzentration vorkommt) die Gleichung von Hulett und De Lury benutzt wurde, welche die Dichte äusserst verdünnter Cadmiumamalgame als Funktion ihres Cadmiumgehaltes p (Anzahl Gramm Cadmium pro 100 g Amalgam) darstellt. Diese Gleichung $d_{25°} = 13{\cdot}5340 - 0{\cdot}0606\,p$ mit einem Temperaturkoeffizienten von $-(0{\cdot}0024 + 0{\cdot}0003\,p)$ liefert für $d_{20°}$ den Wert 13·544, wobei wir als Konzentration des Amalgams einen Mittelwert $p = 0{\cdot}03$ angenommen haben.

Vorversuche.

17. Bei den Vorversuchen fanden wir, dass mehrere Faktoren vorhanden sind, die gewisse systematische Abweichungen hervorrufen.

Es sind dieses die folgenden:

A. Einfluss von Platz und Form der Cadmiumelektrode.

Bereits bei den ersten Versuchen stellte sich heraus, dass die Diffusionskonstanten, welche man berechnet aus Messungen, die zu verschiedenen Zeiten nach der Elektrolyse ausgeführt wurden, nicht übereinstimmende Werte lieferten. Dieselben nahmen mit der Zeit zu und liessen sich nicht reproduzieren. Die nähere Untersuchung ergab folgendes: Ist die Cadmiumelektrode stabförmig und ist ihre Entfernung bis zur Quecksilberoberfläche gering, so verteilen sich die Stromlinien

in der Cadmiumsulfatlösung oberhalb des Quecksilbers nicht gleichmässig. Infolgedessen verteilt sich das niedergeschlagene Cadmium nicht gleichmässig über die ganze Oberfläche, sondern mehr lokal über denjenigen Teil, der der Cadmiumelektrode am nächsten liegt. Die E. K., welche dann gemessen wird, ist geringer als bei gleichmässiger Verteilung des Cadmiums, da sie abhängt von der grössten Konzentration, welche an irgendeiner Stelle der Quecksilberoberfläche herrscht. Man findet dann eine zu geringe Diffusionskonstante. Die Konstanten, welche sich aus den Potentialmessungen berechnen, werden indes mit der Zeit, welche nach der Elektrolyse verlaufen ist, zunehmen und zwar aus folgendem Grunde: die Anhäufung des Cadmiums in der Quecksilberoberfläche bedingt ein grösseres Konzentrationsgefälle als bei normaler Verteilung vorhanden sein würde, und dies hat eine schnellere Diffusion aus der Oberfläche zur Folge. Somit wird die Konstante scheinbar mit der Zeit zunehmen. Diese Abweichungen kommen zum Verschwinden, sobald man die Entfernung zwischen der Cadmiumelektrode und dem Quecksilber genügend gross wählt (dies wurde in den späteren Versuchen stets getan) oder eine platten- bzw. spiralförmige Cadmiumelektrode verwendet. In letzteren Fällen kann die Entfernung bis zur Quecksilberoberfläche selbst sehr gering sein, ohne dass die genannten Abweichungen eintreten.

B. Einfluss der Stromstärke.

18. Das merkwürdigste Resultat der Vorversuche war folgendes: Welche Fürsorgen man auch nahm, niemals erhielt man eine Diffusions„konstante". Die Werte, welche man aus den Messungen kurz nach der Elektrolyse berechnete, differierten sehr bedeutend untereinander.

Eine systematische Untersuchung der Verhältnisse ergab dann, dass die Stromstärke, mit welcher die Elektrolyse ausgeführt wird, der bestimmende Faktor ist. Der Einfluss derselben ergibt sich aus den Tabellen 4 bis 10.

Diese enthalten die Daten, welche sich auf Versuche beziehen, welche unter übrigens völlig gleichen Verhältnissen mit wechselnden Stromstärken bei der Elektrolyse ausgeführt wurden. Da bei der Berechnung von D nach der Formel von § 13 der Wert

$$\log\,(\sqrt{t} - \sqrt{t-\theta})$$

in allen Versuchen eine Rolle spielt (wir führten nämlich die Bestimmungen der E. K. stets nach denselben Zeiträumen aus), so geben wir zunächst in Tabelle 3 jene Werte, berechnet für verschiedene Werte von $(t - \theta)$. In allen Versuchen ist $\theta = 10800$ Sekunden.

Tabelle 3. $\theta = 10800$.

$t - \theta$	$\log (\sqrt{t} - \sqrt{t-\theta})$
600	1·91529
1200	1·87451
1800	1·84400
5400	1·73075
6600	1·70472
7200	1·69295
7800	1·68182
10800	1·63392
18000	1·55070
18900	1·54239
28800	1·46669

Tabelle 4. $J = 5{\cdot}783$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	$\log c$	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·05399	1·11487	1·355
1200	0·05534	1·06841	1·388
1800	0·05631	1·03502	1·409
6600	0·060565	0·88861	1·457
18000	0·06515	0·83083	1·482
21600	0·06610	0·69815	1·488

Tabelle 5. $J = 3{\cdot}397$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	$\log c$	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06116	0·86813	1·456
1200	0·06240	0·82546	1·469
1800	0·06332	0·79381	1·476
6600	0·06745	0·65175	1·496
10800	0·06953	0·58019	1·501
18000	0·07196	0·49649	1·504
28800	0·07440	0·41260	1·503

Tabelle 6. $J = 2{\cdot}377$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	$\log c$	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06605	0·58882	1·548
1200	0·06723	0·54821	1·547
1800	0·06811	0·51785	1·546
6600	0·07215	0·37890	1·543
7200	0·07249	0·36710	1·543
18000	0·07663	0·22481	1·540
28800	0·07906	0·14101	1·542

Tabelle 7. $J = 2{\cdot}022$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06821	0·62554	1·577
1800	0·07022	0·55636	1·562
7200	0·07458	0·40634	1·554
18000	0·07870	0·26456	1·551
32400	0·08114	0·18060	1·550

Tabelle 8 [1]. $J = 1{\cdot}132$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·07303	0·36874	1·613
1200	0·07400	0·32719	1·618
1800	0·07466	0·29849	1·605
5400	0·07708	0·18929	1·575
6600	0·07762	0·16397	1·571
18000	0·08068	0·01177	1·557
21600	0·08127	0·98029—1	1·555

Tabelle 9. $J = 2{\cdot}497^9$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06539	0·61153	1·540
1200	$0{\cdot}06655^5$	0·57144	1·535
1800	0·06744	0·54098	1·534
6600	0·07148	0·40195	1·533
7200	$0{\cdot}07183^2$	0·38982	1·535
7800	$0{\cdot}07215^7$	0·37863	1·527
18000	0·07594	0·24847	1·529
18900	0·07620	0·23952	1·534
28800	$0{\cdot}07837^5$	0·16467	1·528

Tabelle 10. $J = 2{\cdot}462^6$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	$0{\cdot}06555^5$	0·60586	1·537
1200	$0{\cdot}06671^5$	0·56498	1·537
1800	0·06758	0·53617	1·525
6600	0·07163	0·39679	1·526
7200	0·07197	0·38509	1·525
7800	0·07229	0·37408	1·525
18900	0·07635	0·23436	1·527
28800	0·07856	0·15830	1·528

[1]) Bei diesem Versuch war in das Quecksilber des Diffusiometers zuvor eine geringe Menge Cadmium gebracht (vgl. oben § 10). Bei der Berechnung von D ist dieser Tatsache Rechnung getragen.

Fig. 4 stellt den Wert des Diffusionskoeffizienten als Funktion von $(t - \theta)$ dar. Jede Kurve bezieht sich auf einen bestimmten Diffusionsversuch der Tabellen 4—10. So bezieht sich die Kurve I auf Tabelle 4, II auf Tabelle 5, V auf Tabelle 6, VI auf Tabelle 7, VII auf Tabelle 8, IV auf Tabelle 9 und III auf Tabelle 10.

Aus Fig. 4 ersieht man, dass:

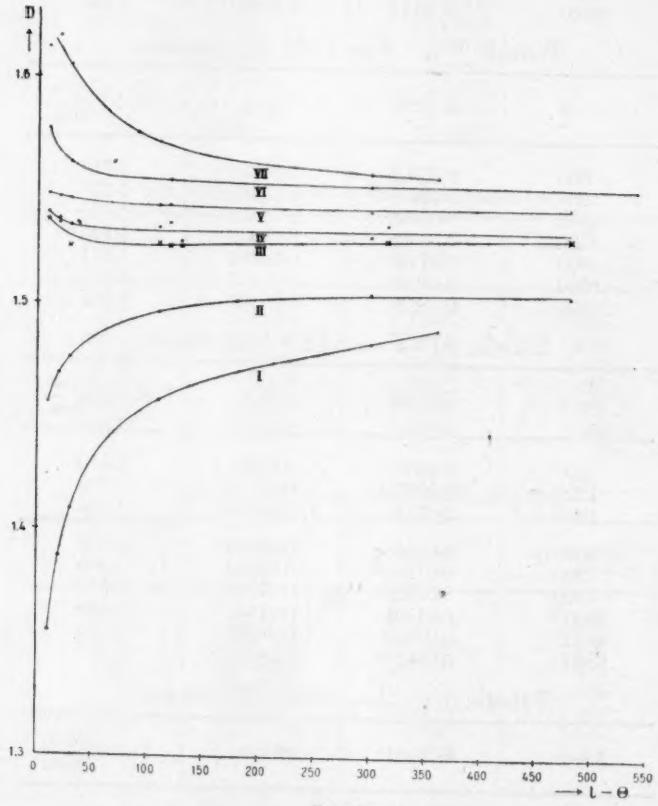


Fig. 4.

a) die Diffusionskoeffizienten, welche sich aus den E. K. berechnen, in einem bestimmten Versuch nicht unabhängig sind von dem Zeitpunkte, an welchem die Messung ausgeführt wurde. Dies müsste nach der Theorie der Fall sein;

b) bei grösserer Stromstärke D klein ist und mit $(t - \theta)$ zunimmt, bei geringerer Stromstärke D gross ist und bei Zunahme von $(t - \theta)$ abnimmt;

c) auch nach längeren Zeiten bei verschiedenen Stromstärken nicht derselbe Endwert des Diffusionskoeffizienten erreicht wird;

d) nur bei Stromstärken, welche innerhalb eines kleinen Intervalls liegen, die Diffusion nach der theoretischen Gleichung verläuft.

Nachstehend geben wir für diese augenfälligen systematischen Abweichungen eine Erklärung. Dieselben sind unseres Erachtens zwei verschiedenen Faktoren zuzuschreiben. Diese sind:

1. Die Tatsache, dass die Quecksilberoberfläche im Diffusiometer nicht flach ist, sondern gekrümmt, somit grösser als die Theorie voraussetzt.

2. Die stattfindende Überführung und dementsprechend die dieselbe begleitende Konzentrationsänderung der Cadmiumsulfatlösung an der Quecksilberoberfläche. Abhängig von der Stromstärke während der Elektrolyse üben diese Faktoren einen verschiedenen Einfluss.

Wir wollen nunmehr die oben genannten Fälle erörtern.

a) Die Stromstärke während der Elektrolyse ist relativ gross.

Während der Elektrolyse findet Überführung statt. Infolgedessen nimmt die Konzentration der Cadmiumsulfatlösung, wo sie mit der Quecksilberoberfläche in Berührung ist, ab. Die so entstandene Schicht verdünnterer Lösung wird indes bald von der sich darüber befindlichen schwereren Schicht verdrängt werden bzw. sich mit derselben vermischen. Am Rande der Quecksilberoberfläche bleibt aber zwischen der Glaswand und der Quecksilberoberfläche eine ringförmige Schicht eingeschlossen, wo diese Verdrängung (das Vermischen) weit schwieriger stattfindet. In diesem ringförmigen Raume wird somit die Konzentration der Cadmiumsulfatlösung während der Elektrolyse abnehmen. Infolgedessen würde dort eine grössere elektromotorische Gegenwirkung entstehen, falls die Konzentration des Cadmiums an dieser Stelle der Quecksilberoberfläche die nämliche wäre als im zentralen Teile jener Oberfläche. Es wird somit beim Fortschreiten der Elektrolyse am Rande der Quecksilberoberfläche weniger Cadmium zur Abscheidung gelangen als im zentralen Teil; mit anderen Worten, das Cadmium häuft sich im mittleren Teil der Quecksilberoberfläche an. Obwohl somit die gesamte Quecksilberoberfläche tatsächlich eine grössere ist, als wenn sie flach wäre, wird diese Art und Weise der Verteilung des Cadmiums denselben Effekt haben, als wenn die Oberfläche kleiner wäre als die Theorie voraussetzt. Infolgedessen wird D kurz nach dem Ende der Elektrolyse zu klein ausfallen. Nach Beendigung der Elektrolyse

wird indes die Konzentration des Cadmiums an der Quecksilberoberfläche schneller abnehmen als in dem von der Theorie vorausgesetzten Fall. Es bildet sich ja infolge der oben geschilderten Anhäufung des Cadmiums ein grösserer Konzentrationsgradient im zentralen Teil der Oberfläche aus. Die Berechnung, welche sich auf die Annahme stützt, dass die Oberfläche flach ist, wird somit für Messungen, welche an späteren Zeitpunkten ausgeführt sind, Koeffizienten ergeben, die mit der Zeit zunehmen.

b) Die Stromstärke während der Elektrolyse ist relativ klein.

In diesem Falle wird die oben genannte Erschöpfung der Lösung infolge der Überführung am Rande der Quecksilberoberfläche nicht oder in geringerem Masse eintreten; dieselbe wird somit an allen Stellen der Oberfläche regelmässig verlaufen. Da die Oberfläche aber infolge ihrer Krümmung grösser ist als die Theorie voraussetzt, wird die Cadmiumkonzentration eine zu geringe werden und infolgedessen erhält man einen zu grossen Diffusionskoeffizienten.

Die Abweichung vom richtigen Wert wird hier mit zunehmender Zeit geringer werden, da jetzt auch die Konzentrationsabnahme an der Oberfläche kleiner ist, als bei flacher Oberfläche der Fall sein würde.

Zwischen den unter a) und b) genannten Gebieten muss somit ein Intervall von Stromstärken liegen, in welchem die Verteilung des Cadmiums während der Elektrolyse annähernd eine solche ist, dass der ganze Vorgang sich vollzieht, als wäre die Oberfläche nicht gekrümmt. Nur diejenigen Messungen, welche mit Stromstärken, in diesem Gebiete liegend, ausgeführt sind, werden einen Diffusionskoeffizienten liefern können, der mit dem theoretischen übereinstimmt. Bei den Versuchen, welche in den Tabellen 9 und 10 aufgeführt sind, befindet man sich angenähert in diesem Intervall.

Als Mittel findet man aus diesen Bestimmungen:

$$D_{20 \cdot 00^\circ} = 1 \cdot 528 \cdot 10^{-5} \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}},$$

einen Wert, der in Anbetracht des Verlaufes der Kurven der Fig. 4 wahrscheinlich noch um ein Geringes zu hoch sein dürfte.

C. Einfluss der Konzentration der Cadmiumsulfatlösung.

19. Eine Bestätigung der oben gegebenen Erklärung liefern unseres Erachtens unsere Beobachtungen über den Einfluss, den c. p. die Kon-

zentration der Cadmiumsulfatlösung auf die Diffusionskoeffizienten ausübt. In dem Kurvensystem unserer Fig. 4 bezieht sich nämlich bei Änderung dieser Konzentration die Horizontallinie bei grösseren Konzentrationen auf höhere J-Werte, bei kleineren Konzentrationen auf geringere Werte von J. Das heisst also: Eine Stromstärke, welche bei gegebener Konzentration der Lösung einen von der Zeit unabhängigen Wert der Diffusionskonstante liefert, ergibt einen Koeffizienten, welcher zunächst gering ist und mit der Zeit zunimmt, falls man die Konzentration der Lösung erniedrigt. Um somit in diesem Falle wiederum eine Konstante zu erhalten, ist es nötig, die Stromstärke zu vermindern.

Thermodynamisch ist es notwendig, und es lässt sich durch Messungen leicht verifizieren, dass die E. K. zwischen den beiden Amalgamen unabhängig ist von der Konzentration der Lösung. Die Ursache ist also anderweitig zu suchen: sie ergibt sich ohne weiteres aus unseren unter a) und b) gegebenen Ausführungen. Je geringer nämlich die Konzentration der Lösung ist, um so stärker wird nach derselben Zeit des Elektrolysierens und bei gegebener Stromstärke der Einfluss der Erschöpfung des äusseren Ringes zwischen dem Glase und der Quecksilberoberfläche, da ja ein bestimmter, geringer Verlust an $CdSO_4$ bei kleineren Konzentrationen einer grösseren Änderung der E. K. zwischen dem Amalgam und der Lösung entspricht als bei höheren Konzentrationen.

Demzufolge wird eine stärkere Anhäufung des Cadmiums im zentralen Teil der Oberfläche eintreten, und dies bedingt einen anfänglich zu geringen, mit der Zeit ansteigenden Diffusionskoeffizienten (vgl. § 18a).

Die Tabellen 10a und 10b enthalten die Resultate von zwei Versuchen, aus denen sich ergibt, dass dies tatsächlich der Fall ist. Der

Tabelle 10a.

Konzentration der Lösung 19 g $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ pro 100 g Wasser. $J = 3{\cdot}628^7$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06038	0·78393	1·469
1200	0·06161	0·74162	1·480
1800	0·06252	0·70886	1·496
5400	0·06588	0·59466	1·502
6600	0·06666	0·56782	1·507
7200	0·06700	0·55612	1·507
10800	0·06872	0·49694	1·508
18000	0·07116	0·41296	1·513

Tabelle 10b.

Konzentration der Lösung 32 g $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ pro 100 g Wasser. $J = 3{\cdot}617^8$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06062	0·77575	1·517
1200	0·06180	0·73516	1·515
1800	0·062685	0·70461	1·515
5400	0·06600	0·59054	1·521
6600	0·06676	0·56446	1·521
7200	0·067095	0·55285	1·520
10800	0·06880	0·49410	1·519
18000	0·07122	0·41097	1·518

Versuch der Tabelle 10b wurde ausgeführt mit einer Cadmiumsulfatlösung, welche 32 g des Hydrats pro 100 g Wasser enthielt. Man findet bei einer Stromstärke von $3 \cdot 617^8$ Milliampere einen konstanten Diffusionskoeffizienten. Dagegen enthielt die Cadmiumsulfatlösung des in Tabelle 10a beschriebenen Versuches 19 g des Hydrats pro 100 g Wasser. D nimmt mit der Zeit zu und bleibt fortlaufend kleiner als im Versuch der Tabelle 10b.

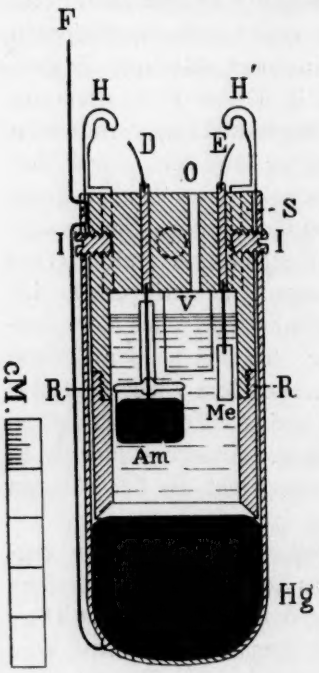


Fig. 5.

20. Auch auf andere Art und Weise versuchten wir den Einfluss der Krümmung der Quecksilberoberfläche auszuschalten, und zwar indem wir die Oberfläche künstlich verkleinerten. Elektrolysiert man mit sehr geringer Stromstärke, wie es z. B. in dem Versuch der Tabelle 8 der Fall war (etwa 1 Milliampere), wo sich also das Cadmium über eine zu grosse Oberfläche verteilt [vgl. § 18, unter b)], so lässt sich die Oberfläche reduzieren, indem man der Abscheidung des Cadmiums am Rande der Oberfläche vorbeugt. Dies erzielten wir durch Einsetzen eines Hartgummiringes oberhalb des äusseren Randes der Quecksilberoberfläche (Fig. 5). Dieser Ring R war mit dem Stopfen S verschraubt. Indem man mehr oder weniger Quecksilber in das Diffusiometer einwägt, lässt sich die Entfernung zwischen diesem Ring und der Quecksilberoberfläche in beliebiger Weise regulieren und reproduzieren. Je geringer diese Entfernung ist, um so stärker ist während der Elektrolyse die Erschöpfung der Lösung, welche sich zwischen dem Ringe und der Quecksilberoberfläche befindet, und um so mehr häuft sich das Cadmium im zentralen Teil der Oberfläche an.

Es stellte sich tatsächlich heraus, dass sich in dieser Weise auch bei ganz beliebigen (aber sehr geringen) Stromstärken konstante Diffusionskoeffizienten ergaben. Die Reproduzierbarkeit war indes weniger gut als wir es wünschten, wohl infolge geringer Änderungen in der Lage des Ringes. Wir sehen somit ab von der Mitteilung der in dieser Weise gefundenen Werte von D.

Die definitiven Messungen.

21. Die Ergebnisse unserer definitiven Messungen, bei denen sämtliche oben beschriebenen Fürsorgen getroffen waren, sind in den Tabellen 11—16 zusammengestellt. Man beachte, dass die Konzentration der Cadmiumsulfatlösung in diesen Versuchen höher war, als in den Versuchen der Tabellen 9 und 10. Entsprechend dem in § 19. Mitgeteilten war zu erwarten, dass man jetzt erst bei grösserer Stromstärke das Intervall erreichte, wo D konstant wird. Tatsächlich ist dies der Fall, wie die Tabellen ausweisen. Die Tabellen 11—16 geben auch ein Bild von der Reproduzierbarkeit der Versuche.

Auch jetzt war die Zeit (θ) der Elektrolyse 3 Stunden (10800 Sek.). Die Bestimmungen wurden während 8 Stunden fortgesetzt. Wir nahmen die Stromstärke (etwa 3·5 Milliampere) absichtlich nicht in allen Versuchen identisch (obwohl selbstverständlich stets innerhalb des oben genannten Intervalls), um die Willkür zu vermeiden, welche in der Wahl identischer Stromstärken gelegen sein würde.

Tabelle 11. $J = 3{\cdot}673^5$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06044^5	0·78170	1·521
1200	0·06162^2	0·74117	1·520
1800	0·06250^2	0·71092	1·518
5400	0·06582	0·59680	1·524
6600	0·06656^7	0·57099	1·522
7200	0·06691^5	0·55905	1·524
10800	0·06862^7	0·50612	1·523
18000	0·07104^5	0·41692	1·523
18900	0·07129^2	0·40839	1·524
28800	0·07348	0·33320	1·521

Tabelle 12. $J = 3{\cdot}617^8$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06062	0·77575	1·517
1200	0·06180	0·73516	1·515
1800	0·06268^5	0·70461	1·515
5400	0·06600	0·59054	1·521
6600	0·06676	0·56446	1·521
7200	0·06709^5	0·55285	1·520
7800	0·06742	0·54175	1·520
10800	0·06880	0·49410	1·519
18000	0·07122	0·41097	1·518
18900	0·07146	0·40272	1·518
28800	0·07364	0·32760	1·513

Beim Feststellen des Mittelwertes von D wurden stets die Werte benutzt, welche man erhielt, nachdem die Elektrolyse wenigstens 30 Minuten (1800 Sek.) vorher unterbrochen war. Dies ist in den Tabellen durch einen horizontalen Strich angedeutet.

Tabelle 13. $J = 3{\cdot}600$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06062	0·77568	1·503
1200	0·06180^5	0·73490	1·503
1800	0·06269	0·70445	1·502
5400	0·06599^7	0·59062	1·506
6600	0·06677	0·56404	1·510
7200	0·06711	0·55227	1·510
7800	0·06742^7	0·54141	1·508
10800	0·06881	0·49383	1·506
18000	0·07124^5	0·41004	1·510
18900	0·07148^5	0·40178	1·509
28800	0·07370	0·32604	1·510

Tabelle 14. $J = 3{\cdot}574$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06079	0·76984	1·521
1200	0·06196	0·72958	1·517
1800	0·06286	0·69860	1·520
5400	0·06614	0·58564	1·518
6600	0·06688^5	0·56008	1·515
7200	0·06722^5	0·54838	1·515
7800	0·06755	0·53728	1·515
10800	0·06894	0·48944	1·514
18000	0·07135	0·40642	1·513
18900	0·07159^5	0·39800	1·513
28800	0·07378	0·32280	1·513

Tabelle 15. $J = 3{\cdot}395^7$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06147^5	0·74626	1·530
1200	0·06264^5	0·70601	1·527
1800	0·06353	0·67554	1·526
5400	0·06682	0·56224	1·526
7200	0·06792	0·52446	1·526
7800	0·06823^7	0·51354	1·525
10800	0·06962^7	0·46570	1·525
18000	0·07204	0·38259	1·524
18900	0·07229	0·37408	1·525
28800	0·07448	0·29871	1·523

Tabelle 16. $J = 3{\cdot}018^8$ Milliampere.

$t - \theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·06305	0·69205	1·545
1200	0·06422	0·65180	1·541
1800	0·06510	0·62151	1·540
6600	0·06912	0·48317	1·533
7200	0·06946	0·47147	1·530
7800	0·06979	0·46069	1·530
10800	0·07117	0·41262	1·532
18000	0·07358	0·32968	1·530
18900	0·07382	0·32142	1·529
28800	0·07601	0·24606	1·527

21. In Tabelle 17 sind die Mittelwerte der definitiven Versuche (Tabelle 11—16) zusammengefasst.

Tabelle 17. Temperatur 20·00° C.

Stromstärke in Milliampere	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
$3{\cdot}673^5$	1·523
$3{\cdot}617^8$	1·518
$3{\cdot}600^4$	1·509
3·574	1·515
$3{\cdot}395^7$	1·525
$3{\cdot}018^8$	1·530

Gesamtmittel: $D^{20{\cdot}00°}_{1\text{ Atm.}} = \mathbf{1{\cdot}520} \cdot 10^{-5} \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$.

Wir fanden (§ 18) bei einer anderen Konzentration der Cadmiumsulfatlösung den Wert **1·528.**

22. Zum Schlusse wollen wir noch einen Augenblick verweilen bei einigen älteren Arbeiten über die Diffusionsgeschwindigkeit des Cadmiums in Quecksilber und bei unserem Versuch, die in einer derselben beschriebene Methode zu verbessern.

G. Meyer[1]) und später v. Wogau[2]) haben sich mit demselben Problem befasst. Die Technik dieser Versuche (wie z. B. das Vermeiden einer Oxydation der sehr verdünnten Amalgame) lässt indes so viel zu wünschen, dass wir von einer Besprechung der Ergebnisse Abstand nehmen zu dürfen glauben.

[1]) Wied. Ann. **61**, 225 (1897).
[2]) Ann. d. Physik (4) **23**, 345 (1907).

Dennoch werden wir sogleich Gelegenheit finden, einige Fehlerquellen der Meyerschen Methode näher zu erörtern.

23. Obwohl das in unserer vorliegenden Abhandlung beschriebene Verfahren den Vorteil bietet, dass die Höhe der Quecksilbersäule nicht bekannt zu sein braucht, entstehen offenbar Komplikationen infolge der Tatsache, dass man die E. K. des verdünnten Amalgams an der nämlichen Oberfläche misst, wo die Elektrolyse stattgefunden hat.

Diese Schwierigkeiten lassen sich grösstenteils umgehen durch Anwendung des folgenden Verfahrens: Man schlägt das Metall mittels Elektrolyse nieder an der oberen Seite einer begrenzten Quecksilbersäule von bekannter Höhe und ermittelt seine Konzentration an der flachen unteren Seite durch Bestimmung zu bekannten Zeiten der Potentialdifferenz zwischen dieser unteren Fläche und einer Standardelektrode[1]). Dieses Verfahren hat gegen das von Meyer benutzte den Vorzug, dass es nicht nötig ist, die Konzentration an der unteren Fläche beständig auf Null zu halten.

Wir haben versucht, nach dem hier skizzierten Schema die Diffusionsgeschwindigkeit des Cadmiums in Quecksilber zu bestimmen. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten sind indes so gross, falls es sich um genaue Messungen handelt, dass wir die Versuche nicht fortgesetzt haben. Obwohl wir somit von einer Beschreibung derselben Abstand nehmen, sollen hier dennoch einige der genannten Komplikationen erörtert werden, da dieselben gleichfalls bei dem Meyerschen Verfahren eine Rolle spielen. Meyer benutzte eine Quecksilbersäule, deren Höhe etwa 6 mm betrug, während der Durchmesser 17 mm war. Offenbar nimmt hier der Meniskus einen so grossen Teil der Gesamthöhe ein, dass hierdurch grosse Fehler in den Messungen eintreten. Die Höhe der Säule kommt nun aber in der Gleichung, mittels welcher sich die Diffusionskonstante berechnet, im Quadrat vor, so dass Fehler in dieser Grösse doppelt so gross sind, als die in der Höhemessung. Ausserdem aber ist es ungemein schwierig, die Höhe der Säule bei dieser Versuchsanordnung genau zu messen. In unseren Versuchen ruhte das Quecksilber auf einem sehr dünnen Seidennetz, welches glatt über das untere Ende eines Glaszylinders gezogen war. Da die untere Seite des Quecksilbers nicht zu sehen ist, lässt sich die Höhe der Säule nicht ohne weiteres auf kathetometrischem Wege ermitteln. Wir schlugen deshalb folgenden Weg ein: Eine feine Stahlnadel, welche mit einer Mikrometerschraube verbunden ist, wird genau mit der oberen Fläche

[1]) Die für diese Anordnung zu verwendende Gleichung findet sich bei Kirchhoff, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894, S. 25 ff.

der mit Wasser überschichteten Quecksilbersäule in Berührung gebracht. Dass die Berührung eingetreten ist, lässt sich auf optischem Wege genau feststellen. Sodann wird eine derartige zweite Nadel durch das Seidennetz mit der unteren Fläche des Quecksilbers in Berührung gebracht. Dass der Kontakt eingetreten ist, lässt sich konstatieren mittels eines Stromlaufes, in dem ein Galvanometer eingeschaltet ist. Sodann wird auf kathetometrischem Wege die Distanz zwischen den Spitzen der Nadeln ermittelt, nach dem Entfernen des Glaszylinders. Es war indes nicht möglich, auf diesem Wege genügend übereinstimmende Werte zu erhalten. Nur durch Verwendung von Gefässen grossen Durchmessers und von bedeutenden Quecksilberhöhen liesse sich nach dieser Methode vielleicht ein Resultat erzielen.

Zusammenfassung.

Es wurde ein potentiometrisches Verfahren beschrieben zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Metallen in Quecksilber, welches sich innerhalb gewisser Grenzen bei beliebigen Temperaturen und Drucken verwenden lässt.

Dieses Verfahren wurde bei 20·00° C. und 1 Atm. Druck benutzt zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Cadmium in Quecksilber.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
März 1924.

Piezochemische Studien. XXV.

Der Einfluss des Druckes auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Quecksilber.

Von

Ernst Cohen und H. R. Bruins.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 4. 24.)

1. Über den Einfluss des Druckes auf die Diffusionsgeschwindigkeit einer Substanz in einer Flüssigkeit ist bisher nichts bekannt geworden[1]).

Nähere Kenntnis dieses Einflusses ist nicht allein sehr erwünscht in bezug auf gewisse geologische Probleme, sondern ebenfalls für die Lösung bestimmter molekular-theoretischer Fragen. Es gilt ja nach Einstein die Gleichung:

$$D = \frac{RT}{N} B,$$

in welcher D den Diffusionskoeffizienten einer gelösten Substanz darstellt, R die Gaskonstante, T die absolute Versuchstemperatur, N die Avogadrosche Zahl und B die Beweglichkeit der gelösten Substanz (d. h. die Distanz, welche eine Molekel bei ihrer Bewegung durch die Flüssigkeit in der Zeiteinheit zurücklegt, falls eine Kraft Eins auf dieselbe wirkt).

[1]) In ihrer Abhandlung über den Einfluss hoher Drucke auf das Verhalten fester Stoffe [Zeitschr. f. anorg. Chemie **80**, 281 (1913)] teilen Johnston und Adams folgendes mit: „Über den Einfluss gleichförmigen Druckes auf die Geschwindigkeit der Diffusion (fester Stoffe in feste Stoffe) sind einige Versuche in diesem Laboratorium ausgeführt worden. Sie zeigen, dass gleichförmiger Druck die Geschwindigkeit der Diffusion vergrössert; jedoch wäre es voreilig, dies als festgestellt zu betrachten, und kaum erlaubt, hieraus den Schluss zu ziehen, dass gleichförmiger Druck immer eine solche Wirkung haben muss."

Demnach bilden Diffusionsmessungen ein direktes Verfahren zur Berechnung der Beweglichkeit der Moleküle. Diese Grösse hängt ab von den molekularen Kräften, welche zwischen den Molekeln untereinander wirksam sind; sie ändert sich somit, falls man den Zustand des Mediums, in welchem die Diffusion stattfindet, ändert. Die einfachste Änderung, welche das Medium erleiden kann, ist nun wohl ein Zusammendrücken, dann wird die Distanz zwischen den Molekeln geringer, während die kinetische Energie unverändert bleibt. Von diesem Standpunkte aus betrachtet, ist somit eine Untersuchung über den Einfluss des Druckes auf die Diffusionskonstante als besonders interessant zu betrachten.

2. Die Einschränkungen, welche die experimentellen Schwierigkeiten uns bei der Wahl geeigneter Systeme auflegen, falls es sich um Diffusionsmessungen bei hohen Drucken handelt, sind so zahlreich, dass tatsächlich nur eine geringe Anzahl von Möglichkeiten übrig bleibt. Zunächst ist an solche Systeme zu denken, bei welchen man auf elektrischem (bzw. optischem) Wege den Verlauf der Diffusion, welche sich in einem Druckapparat vollzieht, von aussen her zu verfolgen imstande ist. So könnte man glauben, dass das Webersche Verfahren[1]), welches dieser Forscher bei 1 Atm. Druck verwandte zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten in Wasser (dabei handelte es sich um die Bestimmung von E. K.), sich auch für Versuche bei hohen Drucken verwenden liesse. Eine genaue Analyse der Schwierigkeiten, welche diesem Verfahren anhaften, führte uns indes zu dem Entschluss, dasselbe in diesem Falle nicht zu benutzen. Auch sind die Lösungen von Elektrolyten so komplizierter Art, und ändern sich unter Druck darin so viele Faktoren (man denke z. B. an den Dissoziationsgrad, die Hydratation der diffundierenden Substanz und an die Polymerisation des Wassers), dass es von vornherein nicht wahrscheinlich ist, dass man in nächster Zeit aus einem beobachteten Druckeffekt scharfe Schlüsse zu ziehen imstande sein wird.

3. Viel einfacher konstituiert sind die Lösungen vieler Metalle in Quecksilber. Das Lösungsmittel wird allgemein als nicht-assoziiert betrachtet, während die gelösten Metalle darin monoatomar vorkommen.

4. Wir haben die in unserer vorangehenden Mitteilung beschriebene potentiometrische Methode zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Quecksilber auf derartige Messungen bei hohem Druck angewandt, wobei wiederum Cadmium als diffundierendes Metall

[1]) Wied. Ann., N. F. **7**, 469 (1879); auch Seitz, Wied. Ann., N. F. **64**, 759 (1898).

gewählt wurde. Die Bestimmungen führten wir (bei 20·00° C.) bei 1 Atm. und 1500 Atm. Druck aus. Da Vorversuche ergeben hatten, dass die Änderung in D, welche ein Druck von 1500 Atm. hervorruft, relativ gering ist, erscheint es als überflüssig, Messungen bei zwischengelegenen Drucken auszuführen. Eventuell vorliegende Abweichungen von einer linearen Beziehung zwischen p und D sind mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Messungen wahrscheinlich doch zu gering, als dass sich dieselben mit Sicherheit ermitteln liessen.

5. Die Bestimmungen bei 1500 Atm. wurden ganz in derselben Weise ausgeführt, wie bei 1 Atm. (vgl. unsere vorangehende Abhandlung), jedoch mit diesem Unterschied, dass das Diffusiometer in dem Stahlzylinder (der Druckbombe) (Fig. 1) durch Einführen von Öl unter Druck gebracht wurde.

In die Bombe gaben wir ein Gemisch von Mineralöl und soviel Vaselin, dass das Ganze bei 20° ziemlich viskös war. In dieser Weise blieb der Druck während der Versuche sehr konstant. Die Benutzung eines Druckautomaten, wie wir denselben gewöhnlich bei unseren Hochdruckversuchen verwenden[1]), ist bei Diffusionsversuchen ausgeschlossen, da Erschütterungen jeder Art zu vermeiden sind.

Durch Verwendung des viskösen Ölgemisches gelang es, den Druck während vieler Stunden so konstant zu halten, dass nur dann und wann eine Regulierung mit der Hand erforderlich war. Dieselbe wurde stets etwa 1 Stunde vor der Messung vorgenommen, während das Diffusiometer bereits 12 Stunden vor Anfang der Diffusion auf 1500 Atm. gebracht war. In dieser Zeit hatte sich sowohl das Temperatur- wie das Druckgleichgewicht in der Amalgamstandardelektrode eingestellt (vgl. über die Temperaturregulierung unsere vorangehende Abhandlung § 11).

Der Druck wurde während des Versuches an einem Manometer abgelesen, welches häufig mit einer Druckwage[2]) geeicht wurde.

6. Betreffs der elektrischen Messapparate sei auf unsere vorangehende Abhandlung verwiesen.

7. Die Diffusionskonstante D wurde aus den Versuchsdaten mittels der Gleichung

$$\sqrt{D} = \frac{2Jh}{cq\sqrt{\pi}}(\sqrt{t} - \sqrt{t-\theta})$$

[1]) Ernst Cohen und R. B. de Boer, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 41 (1913).

[2]) Ernst Cohen, Katsuji Inouye und C. Euwen, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1910).

berechnet. Hierin haben die verschiedenen Symbole dieselbe Bedeutung wie früher (vgl. unsere vorstehende Abhandlung § 13).

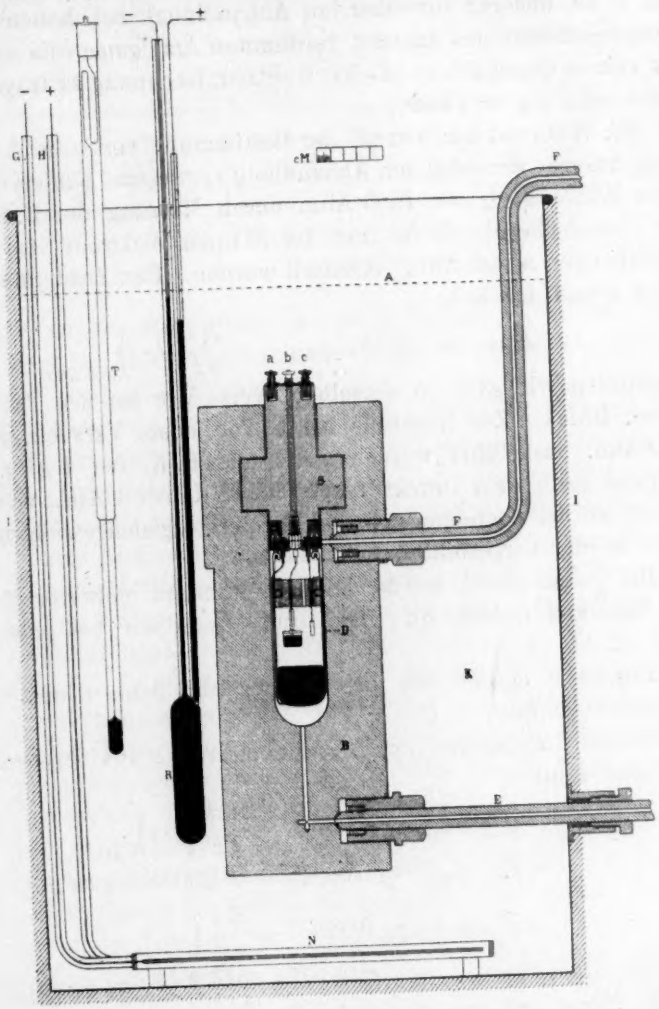


Fig. 1.

8. Sowohl bei 1 Atm. Druck wie bei 1500 Atm. verwendeten wir dasselbe Diffusiometer. Der Wert von $q = 8{\cdot}419$ qcm bei 1 Atm. (vgl. § 14 der vorstehenden Abhandlung) ist bei 1500 Atm. für die Kompressibilität des Glases ($2{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$) zu korrigieren. Man findet

$$q_{1500\ \text{Atm.}} = 8{\cdot}400\ \text{qcm}.$$

9. Ferner sei bemerkt, dass bei der Berechnung der Cadmiumkonzentration c in Milligramm pro Kubikzentimeter des Amalgams (vgl. § 15 unserer vorstehenden Abhandlung) bei hohem Druck der Kompressibilität des äusserst verdünnten Amalgams, die wir gleich der des reinen Quecksilbers ($4 \cdot 10^{-6}$) setzen, Rechnung zu tragen ist. Man findet $d^{20{\cdot}00°}_{1500\text{ Atm.}} = 13{\cdot}626$.

10. Während wir betreffs der Bestimmung von c bei 1 Atm. Druck nach unserer vorstehenden Abhandlung verweisen, bemerken wir, dass diese Werte auch bei 1500 Atm. durch Messung der E. K. zwischen der Quecksilberoberfläche und der Standardelektrode Am (Fig. 1 der vorstehenden Abhandlung) ermittelt wurden. Den Zusammenhang zwischen c und der E. K.

$$(E)_{1500\text{ Atm.}} = (E_0)_{1500\text{ Atm.}} - \frac{RT}{nF}\left(l \cdot c\right)_{1500\text{ Atm.}}$$

bestimmten wir ganz in derselben Weise wie bei den Versuchen bei 1 Atm. Druck. Zur Kontrolle wurde vor jedem Versuch, welcher bei 1500 Atm. ausgeführt werden sollte, die E. K. bei 1 Atm. ermittelt, während nach dem Druckversuch die E. K. bei 1 Atm. wiederum gemessen wurde, nachdem sich das Temperaturgleichgewicht im Diffusiometer wieder hergestellt hatte[1]).

Bei jedem Druck wurde die E. K. während mehrerer Stunden auf ihre Konstanz untersucht. Den Druck lasen wir bei jeder Messung der E. K. ab.

Tabelle 1 enthält die bei 1 bzw. 1500 Atm. Druck erhaltenen Versuchsergebnisse.

Unsere Gleichungen zur Berechnung von c aus der beobachteten E. K. sind somit:

$$(E)_{1\text{ Atm.}} = 0{\cdot}08316 - \frac{RT}{nF}\left(l \cdot c\right)_{1\text{ Atm.}}$$

oder:

$$(E)_{1\text{ Atm.}} = 0{\cdot}08316 - 0{\cdot}029058\,(\log c)_{1\text{ Atm.}}$$

und

$$(E)_{1500\text{ Atm.}} = 0{\cdot}08107 - \frac{RT}{nF}\left(l \cdot c\right)_{1500\text{ Atm.}}$$

oder:

$$(E)_{1500\text{ Atm.}} = 0{\cdot}08107 - 0{\cdot}029058\,(\log c)_{1500\text{ Atm.}}$$

11. Bevor wir unsere Ergebnisse der definitiven Messungen bei 1500 Atm. mitteilen, müssen wir uns der Wahl der zur Elektrolyse benutzten Stromstärken zuwenden.

Auch jetzt ergab sich, dass der Wert der berechneten Diffusionskoeffizienten nicht unabhängig ist von der Zeit, während welcher man

[1]) Auch das Druckgleichgewicht im Amalgam der Standardelektrode stellt sich erst nach einiger Zeit wieder ein.

Tabelle 1[1]).

Hg in g	Zeit der Elektrolyse in Min.	J in Milliampere	Abgeschied. Cd in mg	Konzentr. in mg pro ccm Amalgam bei 1 Atm.	$E_{1\text{ Atm.}}$ in Volt	$(E_0)_{1\text{ Atm.}}$ in Volt	$E_{1500\text{ Atm.}}$	$(E_0)_{1500\text{ Atm.}}$
114·79	180	10·066	63·31[8]	7·469	0·05778[5]	0·08316[1]	0·05562	0·08107[1]
114·54	140	10·056	49·19[7]	5·816	0·06093[5]	0·08315[3]	0·05877[5]	0·08106[8]
114·53	105	10·041	36·84[4]	4·356	0·06459[5]	0·08316[8]	0·06244	0·08108[6]
111·21	100	10·029	35·04[5]	4·267	0·06486	0·08317	0·06269	0·08107[0]
111·87	210	10·029	73·59[7]	8·908	0·05555[5]	0·08315[4]	0·05338	0·08105[4]
					Mittel:	0·08316		0·08107

nach der Elektrolyse den Diffusionsvorgang verfolgte. Wie bei 1 Atm. Druck existiert ein Intervall von Stromstärken bei gegebener Konzentration der Cadmiumsulfatlösung (wir verwendeten eine solche, die sowohl bei 1 Atm. wie bei 1500 Atm. 32 g $CdSO_4 . {}^8/_3\ H_2O$ pro 100 g H_2O enthielt) innerhalb dessen die Diffusionskonstante unabhängig wird von der Zeit. Inzwischen ist bei 1500 Atm. eine grössere Stromstärke zu wählen, um dies zu erreichen, als c. p. bei 1 Atm. Druck. Die Erklärung dieser Erscheinung ergibt sich aus der Tatsache, dass der Meniskus des Quecksilbers im Diffusiometer bei höherem Druck sich stärker krümmt. Unsere in der vorangehenden Abhandlung § 18 gegebenen Ausführungen erhalten hierdurch eine neue Stütze.

Bei höherem Druck nimmt nämlich, wie Lynde[2]) nachgewiesen hat, die Oberflächenspannung der Grenzfläche Quecksilber-Wasser zu. Es liegt auf der Hand anzunehmen, dass dies auch der Fall ist für das System Quecksilber-Cadmiumsulfatlösung. Bei Druckzunahme nimmt somit die Grösse der Quecksilberoberfläche zu.

Bei einer Stromstärke, welche bei 1 Atm. einen konstanten Diffusionskoeffizienten liefert, wird man bei 1500 Atm. Druck, falls derselbe sofort nach Beendigung der Elektrolyse bestimmt wird, einen zu grossen Koeffizienten finden, da die Cadmiumkonzentration an der Quecksilberoberfläche dann geringer sein wird als c. p. bei 1 Atm. Druck.

Die Diffusionskoeffizienten, welche man berechnet aus Potentialmessungen, die an späteren Zeitpunkten ausgeführt sind, werden somit stets abnehmen, bis man einen Grenzwert erreicht (vgl. § 18 unserer vorangehenden Abhandlung). Handelt es sich somit darum, auch bei

[1]) Die Werte von $E_{1\text{ Atm.}}$ und $(E_0)_{1\text{ Atm.}}$ findet man auch in Tabelle 2 unserer vorstehenden Abhandlung.

[2]) Phys. Review **22**, 181 (1896).

1500 Atm. einen solchen Diffusionsverlauf zu erreichen, dass die Abweichungen gerade kompensiert werden, so dass der Meniskus sich wie eine flache Oberfläche verhält, so ist die Stromstärke grösser zu wählen.

Die Tabellen 2—7 enthalten die Versuchsergebnisse der Messungen bei 1500 Atm.

Tabelle 2. $J = 4{\cdot}785^{6}$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·05478	0·90482	1·437
1200	0·05595	0·86447	1·434
1800	0·05684	0·83391	1·435
5400	$0{\cdot}060135$	0·72044	1·436
6600	0·06091	0·69387	1·440
7200	0·06124	0·68251	1·437
7800	$0{\cdot}061555$	0·67158	1·436
10800	0·06295	0·62366	1·436
18000	0·06536	0·54064	1·435
18900	$0{\cdot}065595$	0·53255	1·433
28800	0·06781	0·45640	1·436

Tabelle 3. $J = 4{\cdot}571^{8}$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	$0{\cdot}054765$	0·90567	1·442
1200	0·05595	0·86439	1·445
1800	0·05685	0·83349	1·447
5400	0·06016	0·71950	1·452
6600	$0{\cdot}060917$	0·69352	1·452
7200	0·06126	0·68173	1·452
7800	0·06158	0·67072	1·451
10800	0·06297	0·62289	1·451
18000	0·06539	0·53961	1·451
18900	0·06563	0·53127	1·451
28800	0·06783	0·45564	1·451

Tabelle 4. $J = 4{\cdot}737^{7}$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·05472	0·90671	1·426
1200	0·05591	0·86584	1·427
1800	$0{\cdot}056787$	0·83564	1·425
18000	$0{\cdot}065345$	0·54115	1·432
18900	0·06559	0·53272	1·433
28800	0·06781	0·45640	1·431

Bei dem in Tabelle 4 aufgeführten Versuch trat im Anfang eine Störung ein, welche beim Messen der E. K. zutage trat. Da dieselbe

später verschwand, geben wir hier die Resultate des Versuches. Auf das Gesamtresultat der Messungen hat, wie sich zeigen wird, dieser Versuch nur geringen Einfluss.

Tabelle 5. $J = 4{\cdot}628^{9}$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·05511	0·89337	1·448
1200	$0{\cdot}05628^{5}$	0·85294	1·445
1800	0·05719	0·82188	1·449
5400	0·06050	0·70788	1·454
6600	$0{\cdot}06125^{5}$	0·68190	1·454
7200	$0{\cdot}06160^{5}$	0·66985	1·456
7800	$0{\cdot}06192^{7}$	0·65875	1·455
10800	0·06331	0·61118	1·453
18000	$0{\cdot}06573^{5}$	0·52773	1·455
18900	0·06598	0·51930	1·455
28800	0·06818	0·44359	1·456

Tabelle 6. $J = 4{\cdot}484$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·05556	0·87781	1·459
1200	$0{\cdot}05673^{5}$	0·83745	1·457
1800	0·05762	0·80709	1·456
5400	$0{\cdot}06091^{7}$	0·69352	1·458
6600	0·06167	0·66762	1·457
7200	0·06201	0·65592	1·456
7800	0·06234	0·64448	1·458
10800	0·06373	0·59673	1·459
18000	0·06614	0·51371	1·456
18900	$0{\cdot}06638^{5}$	0·50537	1·456
28800	0·06858	0·42991	1·455

Tabelle 7. $J = 4{\cdot}435^{7}$ Milliampere.

$t-\theta$	E (Volt)	log c	$D \cdot 10^5 \frac{\text{qcm}}{\text{Sek.}}$
600	0·05565	0·87472	1·448
1200	0·05682	0·83460	1·444
1800	0·05769	0·80458	1·441
5400	0·06099	0·69102	1·443
6600	0·06175	0·66488	1·444
7200	0·06209	0·65318	1·443
7800	0·06242	0·64190	1·444
10800	0·06380	0·59432	1·442
18000	0·06621	0·51139	1·440
18900	$0{\cdot}06645^{5}$	0·50296	1·441
28800	0·06865	0·42750	1·439

12. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Versuche bei 1 Atm. (vgl. unsere vorangehende Abhandlung, Tabelle 17) und 1500 Atm. zusammengefasst.

Tabelle 8.
Temperatur 20·00° C.

Druck 1 Atm.		Druck 1500 Atm.	
Stromstärke in Milliamp.	$D \cdot 10^5 \frac{qcm}{Sek.}$	Stromstärke in Milliamp.	$D \cdot 10^5 \frac{qcm}{Sek.}$
3·673[5]	1·523	4·785[6]	1·436
3·617[8]	1·518	4·751[8]	1·451
3·600[4]	1·509	4·737[7]	1·432
3·574	1·515	4·628[9]	1·455
3·395[7]	1·525	4·484[0]	1·457
3·018[8]	1·530	4·435[7]	1·442
Gesamtmittel:		Gesamtmittel:	
$D^{20·00°}_{1\text{ Atm.}} = \mathbf{1·520} \cdot 10^{-5} \frac{qcm}{Sek.}$		$D^{20·00°}_{1500\text{ Atm.}} = \mathbf{1·446} \cdot 10^{-5} \frac{qcm}{Sek.}$	

Wir finden somit, dass der Diffusionskoeffizient bei 20·00° C. des Cadmiums in Quecksilber bei Druckzunahme abnimmt, und zwar um 5% bei einer Druckzunahme von 1500 Atm.

Zusammenfassung.

Es wurde nach dem in vorangehender Abhandlung beschriebenen potentiometrischen Verfahren die Diffusionsgeschwindigkeit des Cadmiums in Quecksilber bei 20·00° C. und 1500 Atm. Druck ermittelt.

Durch eine Druckzunahme von 1500 Atm. wird diese Geschwindigkeit um 5% herabgesetzt.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
März 1924.

Einige Bemerkungen zur Arbeit: „Röntgenographisch-chemische Untersuchungen" von Hugo Stintzing.

Von

Manne Siegbahn.

(Eingegangen am 1. 3. 24.)

In einer Reihe von Arbeiten in dieser Zeitschrift hat Herr Hugo Stintzing die sehr wichtige Frage über die Verwendung der röntgenspektroskopischen Methoden für chemische Zwecke behandelt. Es ist nicht meine Meinung, auf dieses Problem in seiner Allgemeinheit hier einzugehen. Da aber Herr Stintzing in der oben zitierten Abhandlung die grossen Schwierigkeiten der Röntgentechnik in folgenden Worten hervorhebt: „Es scheint als ob hier immer noch der Zufall eine unerwünschte grosse Rolle spielte. Jedenfalls ermöglichten es die bisherigen und selbst die sorgfältigen Publikationen der Siegbahnschen Schule nicht, die soeben umschriebene Aufgabe in Kürze und mit Sicherheit zu bewältigen. Vielmehr musste aus hunderten von Versuchen planmässig das wesentliche herausgeschält werden . . .", so sehe ich mich genötigt, diese wirklich sehr entmutigende Darlegung des bisherigen Standes der Röntgentechnik an Hand des Versuchsmateriales des Herrn Stintzing kurz zu besprechen.

Herr Stintzing benutzt bei seinen Untersuchungen ein Metallglühkathodenrohr, welches vor etwa 5 Jahren von Herrn Stenström-Lund zur Untersuchung der *M*-Reihe angewandt wurde und in der Doktordissertation von Stenström beschrieben worden ist. Bei sachgemässer Behandlung arbeitet dieses Rohr sehr gut wie wohl am besten durch Hinweis auf die Ergebnisse von Stenström festgestellt werden kann. [Aus Gründen, bei denen ich mich hier nicht aufhalten will, ist dieser Röhrentypus im Laboratorium des Verfassers seit einigen Jahren durch

einen verbesserten Typ ersetzt[1])]. Der Grund für die negativen Versuchsergebnisse, von denen Herr Stintzing spricht, kann also nicht in dem Rohr liegen, sondern muss irgendwo anders zu suchen sein. Dass Herr Stintzing einige kleine Detailabänderungen des Rohres vorgenommen hat, ist sicherlich auch nicht ursächlich mit dem schlechten Erfolg verknüpft, da diese Änderungen für die Wirkungsweise des Rohres ganz belanglos sind.

Will man nach der Methode der Glühkathodenröhren arbeiten, dann ist die erste Bedingung genügende Gasfreiheit des Rohres. Ist dies erreicht, dann wird die Funktion des Röntgenrohres durch sehr einfache Gesetze geregelt, die jedem Röntgentechniker wohlbekannt sind. Bei Anlegung einer gewissen Spannung zwischen den Polen des Rohres hängt die Stromstärke im Rohr nur von der Temperatur des Glühdrahtes ab, da diese letztere die Zahl der freigemachten Elektronen im Röntgenrohr bestimmt. (Von bei niedrigeren Spannungen auftretenden Raumladungseffekten sehen wir hier ab.) Ferner: Wird die Spannung am Röntgenrohr konstant gehalten und die Stromstärke im Rohre durch Änderung der Glühdrahttemperatur erhöht, dann steigt damit auch die ausgesandte Röntgenenergie und zwar proportional der Stromstärke. Wird andererseits die Stromstärke im Rohr festgehalten, aber die angelegte Spannung erhöht, dann steigt auch die ausgesandte Menge, sowie die Härte der Röntgenstrahlung.

Es lässt sich jetzt aus der Beschreibung der negativen Versuchsergebnisse von Herrn Stintzing an mehreren Stellen sehen, dass diese Bedingungen nicht erfüllt waren. Im Gegenteil meint Herr Stintzing — und das wird sehr ausdrücklich hervorgehoben — drei verschiedene Entladungsformen festgestellt zu haben, die mit der obigen Wirkungsweise eines hochevakuierten Rohres nichts gemeinsam haben. So wird z. B. auf S. 171 unter § 5 angeführt: „Als Ergebnis wurde gefunden, dass sowohl eine niedrige als auch eine zu hohe Stromstärke im Sekundärkreis zwecklos sind. Vielmehr besitzt die Entladung ein Optimum der Stromstärke zur Erzielung hoher Röntgenintensität bei sonst gleichbleibenden Bedingungen". Und im folgenden § 6 findet man: „Ergebnis: Die Glühstromstärke muss für bestimmte sonstige Abmessungen einen ganz engbegrenzten Wert haben . . ." Sind diese Versuchsergebnisse einwandfrei festgestellt, dann ist mit Sicherheit zu sagen, dass das Rohr nicht als

[1]) Siehe die eben erschienene Monographie der Röntgenspektroskopie vom Verfasser.

gasfreies Glühkathodenrohr gearbeitet hat und dass das Vakuum dafür ungenügend gewesen ist. Diese Tatsache wird auch durch die Angaben betreffend den Gasdruck in § 8, S. 175 bestätigt, wo Herr Stintzing schreibt: „Aber selbst bei nur einigen Tausendsteln und sogar $^1/_{100}$ mm war der Betrieb sicher und die Intensität der Strahlung gut“. Das sind ja eben die Drucke, die für die gewöhnlichen Gasröntgenröhren mit kalter Kathode in Frage kommen, wo bekanntlich je nach Härte und Gasfüllung der Druck von einigen Tausendsteln bis etwa $^1/_{100}$ mm variiert.

Legt man aber Wert auf übersichtliche Betriebsbedingungen des Strahlengebers, so ist die Arbeit mit hochevakuierten Röntgenröhren bestimmt zu empfehlen. Die Zwischenformen, wo die Gasionen neben den Glühelektronen in der Entladung mitspielen, können zu Unregelmässigkeiten im Röhrenbetrieb führen, die schwer zu beherrschen sind. Die schlechten Erfahrungen, die Herr Stintzing gemacht hat, sind hierfür der beste Beleg.

Einen anderen Punkt, der für die Beurteilung der Ergebnisse von Herrn Stintzing von Wichtigkeit ist, dürfte ich auch mit einigen Worten erwähnen. Die Kugelfunkenstrecke ist zwar ein sehr nützliches Hilfsmittel, wenn man sich über die Betriebsverhältnisse orientieren will, aber ihre Verwendung bei Wechselspannungen (oder bei nicht-gleichgerichteten Spannungsstössen, wie sie ein Induktor mit Simon-Unterbrecher gibt), kann leicht zu irrigen Schlussfolgerungen führen. Es darf nämlich nicht vergessen werden, dass die Funkenstrecke für beide Stromrichtungen wirksam ist und nur auf den von den zwei Impulsen reagiert, dessen Spannungswert am höchsten ist. Legt man eine Funkenstrecke parallel zum Röntgenrohre, dann wirkt das letztere für die verkehrt gerichteten Spannungswellen wie ein sehr grosser — bei hohem Vakuum sogar unendlich grosser — Widerstand und an der Funkenstrecke kommt daher die von der Spannungsquelle gelieferte Amplitude in der genannten Richtung in ihrem vollen Betrag. In der anderen Richtung aber hängt die Spannung an der Funkenstrecke von der Stromstärke im Rohre ab, weil dies letztere einen Spannungsabfall herbeiführt. Unabhängig von der Spannungsrichtung zeigt die Funkenstrecke nur die grösste Spannungsamplitude an. Ist die verkehrt gerichtete Spannungsamplitude am grössten, so ist daher die Angabe der Funkenstrecke ohne Bedeutung für die Beurteilung der Wirkungsweise des Rohres, die ja ganz von der Spannungswelle abhängt, wo der Glühdraht negativ ist. Im Lichte dieser Tatsache ist das von Herrn Stintzing auf S. 171 angeführte

Ergebnis: „Der Erfolg ist von der Funkenweite weitgehend unabhängig“ zu sehen.

Ich möchte endlich bemerken, dass man selbstverständlich auch mit den Zwischenformen der Entladung, welchen man begegnet, wenn das Vakuum für reinen Elektronenrohrbetrieb nicht genügend hoch ist, arbeiten kann. Für einige spezielle Untersuchungen des Verfassers, wo sehr niedrige Spannungen in Frage kommen, wurde zur Vermeidung der Raumladungseffekte bewusst auf diese Entladungsformen eingestellt. Wenn es sich aber um allgemeine Spektraluntersuchungen handelt, ist dies nicht anzuraten und besonders nicht, wenn die nötige Erfahrung bei Röntgenröhrenbetrieb fehlt. Die regelmässige Funktionsweise des hochevakuierten Rohres bei allen üblichen Spannungen scheint mir so wesentlich zu sein, dass die Überwindung der vakuumtechnischen Schwierigkeiten zur Erreichung derselben wohl begründet ist. Mit den neuen Vakuumpumpen dürfte dies auch den meisten Physikern und Chemikern keine grösseren Schwierigkeiten darbieten.

Man muss sich endlich die Frage stellen, ob die Zwischenformen der Entladung einen besseren Nutzeffekt bei der Strahlenerzeugung geben als die Hochvakuumentladung. Nach Erfahrungen des Verfassers ist dies nicht der Fall. Die wenigen Anhaltspunkte, die man aus der Arbeit von Herrn Stintzing gewinnen kann, sprechen auch stark dagegen. Auf S. 180 wird z. B. bei dem Versuch Nr. 301 angegeben, dass an einer 6stündigen Aufnahme mit einer Spaltweite von 0·2 mm die *Cu*-, *Fe*, und *Zn*-Linien, letztere als Verunreinigungen der Kupferantikathode zu sehen sind. Bei hochevakuierten Rohren bietet es gar keine Schwierigkeiten, dies in 2—5 Minuten zu erhalten bei derselben Spaltweite und einem Abstand Brennfleck bis Platte von 400 mm.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität.
26. Februar 1924.

Ein neues Induktorium für Leitfähigkeitsbestimmungen für Anschluss an Gleichstromnetze.

Von

Ferd. Scheminzky.

(Aus dem physiologischen Institut der Wiener Universität.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 24.)

Ich habe vor kurzer Zeit in dieser Zeitschrift[1]) ein Induktorium für Leitfähigkeitsbestimmungen beschrieben, das direkt an Wechselstromlichtleitungen angeschlossen werden kann und vollkommen lautlos arbeitet. Durch verschiedene Anfragen, welche sowohl an die Erzeugungsfirma als auch an mich gerichtet wurden, veranlasst, habe ich auch einen Apparat konstruiert, der an Gleichstromnetze von 110 oder 220 Volt, je nach Wunsch angeschlossen werden kann. Gleich dem ersten Apparat erspart man so die Batterie und ihre Wartung; daneben hat das Induktorium den Vorteil, ebenfalls vollkommen lautlos und sicher zu arbeiten.

Es besteht aus einem elektrischen Schwingungskreis, der sich aus einem Kondensator und einer Funkenstrecke zusammensetzt. Als Funkenstrecke dient aber eine Glimmröhre, wie sie als schwache Lichtquelle in der letzten Zeit in den Handel gebracht wird. Sie ist im wesentlichen eine Geisslerröhre, bei der die Glimmlichtentladung schon bei den gebräuchlichen Netzspannungen erfolgt. Eine Schaltungsskizze des gesamten Apparates ist in Fig. 1 wiedergegeben. Durch die Klemmen bei N wird der Apparat an das Gleichstromnetz

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 249 (1923).

angeschlossen. Der hohe Widerstand W_1 und der Kondensator K_1 dienen beide dazu, Netzschwankungen vom Apparat fernzuhalten. Der Hebel h ermöglicht nun die Einschaltung weiterer hoher Widerstände W_2, W_3 oder W_4, durch deren verschieden hohe Ohmzahl die Aufladung des Kondensators K_2 in verschieden langer Zeit erfolgt. Ist dieser Kondensator aufgeladen, so erfolgt ein Ausgleich der Elektrizitätsmengen durch die Primärspule I des Transformators und durch die Glimmlampe Gl, die dabei aufleuchtet, hindurch. Da der Stromüber-

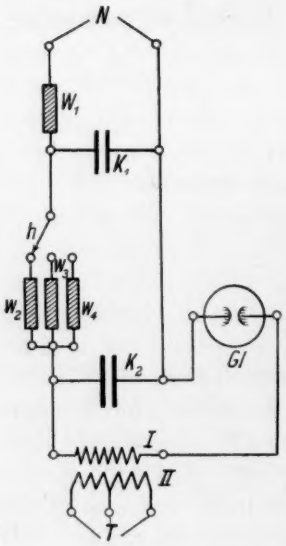


Fig. 1.
Schaltungsschema.

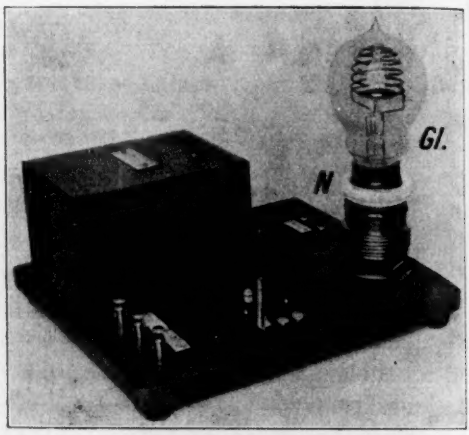


Fig. 2.
Das neue Induktorium.

gang durch die Glimmlampe erst von einer bestimmten Spannung an erfolgen kann, muss es vorher immer zu einer Aufladung des Kondensators K_2 kommen. Der durch die Schwingung erzeugte sinusförmige Wechselstrom wird auf dem Wege der sekundären Wicklung II des Transformators auf das Telephon übertragen. Die sekundäre Wicklung ist unterteilt, so dass verschiedene Lautstärken erzielt werden können. Die Frequenz und damit die Tonhöhe hängt von der Aufladungsgeschwindigkeit des Kondensators K_2 ab; diese ist aber wieder von seiner Grösse und von der Ohmzahl des vorgeschalteten Widerstandes abhängig. Da nun beim vorliegenden Apparat die Kapazität K_2 nicht veränderlich ist, kann die Tonhöhe nur durch Auswahl unter

den Widerständen W_2, W_3 oder W_4 (durch Verstellen des Hebels h) geändert werden [1]).

Das fertig ausgeführte Modell ist in Fig. 2 dargestellt. Dort sind wieder die Anschlussklemmen für das Netz mit N bezeichnet, mit Gl die Glimmröhre; im Kasten K ist der Transformator untergebracht, während bei den Klemmen das Telephon T angeschaltet wird. H ist der Hebel, mit dem die Widerstände gewählt werden können. Diese selbst und die Kondensatoren sind an der Unterseite des Brettes angebracht.

Der Apparat ist auf hohe Frequenzen eingestellt, die etwa in der Höhe des bekannten und gebräuchlichen Mückentones liegen. Gegenüber Sinusströmen hoher Frequenz hat das Telephon eine sehr hohe Empfindlichkeit, so dass jede weitere Umformung des Stromes überflüssig ist.

Der hier beschriebene Apparat kann ebenso wie das Wechselstrominduktorium von der Firma L. Castagna & Co., Wien IX, Schwarzspanierstr. 15, bezogen werden.

[1]) Da für den Anstieg der Spannung innerhalb der Glimmröhre auch die Form der beiden Elektroden (die oft voneinander verschieden sind) massgebend ist, so kann man noch eine weitere Veränderung der Tonhöhe dadurch erzielen, dass man die Stromrichtung durch umgekehrtes Einstecken des Anschlussstöpsels ändert. Dies ist vor der Verwendung stets auszuprobieren.

Versuche zur Kenntnis der Doppelbrechung in strömenden Flüssigkeiten.

Von

Ernst Krueger.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 3 24.)

Das Ziel der vorliegenden Versuche war, weiteres experimentelles Material zu der Fragestellung aufzubringen, ob — wie wir vermuteten und worauf seither auch Freundlich in seiner „Kapillarchemie“[1] hingewiesen hat — Doppelbrechung in strömenden Flüssigkeiten nur eintritt, wenn die mikroheterogenen Systeme kolloide Lösungen darstellen. In der Tat wurde bei homogenen Flüssigkeiten, selbst wenn sie sehr stark viskos sind, keine Doppelbrechung festgestellt. Nicht alle Flüssigkeiten, die sich als optisch inhomogen erwiesen, zeigen Doppelbrechung, aber keine wird doppelbrechend, die das Tyndallphänomen nicht zeigt. Verschiedene Präparate einer Substanz, die auf chemischem oder physikalischem Wege gereinigt, das heisst der chemischen oder optischen Homogenität näher gebracht worden waren, verloren schrittweise die Fähigkeit, doppelbrechend zu werden.

Die Diskussion soll verschoben werden, bis in geeigneter Weise erweitertes Versuchsmaterial vorliegt. Nur auf einen Punkt soll hingewiesen werden. Da in einer bemerkenswerten Anzahl von Fällen negative Doppelbrechung auftritt — bei Ölsäure, Triolein, Olivenöl, Paraffinöl und Rizinusöl — kann die Wienersche[2] Stäbchendoppel-

[1] 2. Aufl., S. 748 ff.; auch Literatur. Vgl. ferner besonders de Metz. La double réfraction dans les liquides. Scientia Série phys. math. No. 26. Paris 1906.

[2] Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **61**, 113 (1909); Abh. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **32**, Nr. 6 (1912).

brechung isotroper Teilchen jedenfalls nicht zur Erklärung herangezogen werden.

Mechanische Versuchsanordnung.

Die Versuchsvorrichtung zur Bewegung der Flüssigkeiten war im wesentlichen der Kundtschen nachgebildet. Zwischen einem feststehenden, äusseren Hohlzylinder und einem um seine Achse drehbaren, konzentrischen, inneren Vollzylinder mit um wenige Millimeter kleinerem Durchmesser befindet sich die Flüssigkeit als zylindrische Schicht. Durch Drehung des inneren Zylinders wird sie in eine der Umdrehungsgeschwindigkeit entsprechende Strömung versetzt. Die Beobachtung erfolgt parallel zur Rotationsachse, also senkrecht zur Strömungsrichtung, die Länge des Flüssigkeitszylinders stellt somit die optische Schichtdicke dar.

Die erste Apparatur war aus Messing gebaut worden. Da sich Versilberung usw. nicht als haltbar erwies und gelegentliche Störungen

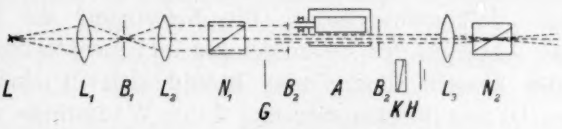


Fig. 1.

durch gebildete Metallsalze entstanden, wurde schliesslich eine entsprechende Glasapparatur ausgeführt, die naturgemäss aus mehr Teilen zusammengesetzt war, auch waren die Maasse etwas grösser. Die Fig. 1 zeigt die Apparatur im Querschnitt.

Die 140 mm lange, am gelagerten Teil 9 mm starke Stahlachse trug am nicht gelagerten Ende und in 87 mm Entfernung davon je eine volle Messingscheibe als Haltevorrichtung für den darüber geschobenen inneren Glaszylinder von 3·5 mm Wandstärke und 40·0 mm Aussendurchmesser. Den Verschluss dieses Zylinders bildeten zwei runde 2 mm starke Glasscheiben, die am Rande einen 4 mm breiten geschliffenen Ansatz hatten, so dass sie in den randgeschliffenen Zylinder eingelassen werden konnten. Die eine Scheibe hatte in der Mitte eine Durchbohrung von 9 mm zur Durchführung der Achse. Zylinder und Deckscheiben waren mit den vollen Messingscheiben mittels Bleiglätte-Glycerin verkittet. Der innere Zylinder hatte so eine Länge von 93·0 mm. Die Achse lief in einem U-förmigen Lager und trug zwischen den beiden Lagerschenkeln das Schnurantriebsrad. Das Lager diente zugleich als Aufhängevorrichtung für die Apparatur. Von einer besonderen Abdichtung der Achsenlagerung wurde wegen der

starken Abbremsung abgesehen, da die gut eingepasste Achse während der kurzen Beanspruchung luftdicht abschloss. Der Aussenzylinder war nicht fest mit dem Lagerteil verbunden, sondern nur eine Messingscheibe mit ausgedrehtem Stulp, der beiderseits Gewinde hatte. In das innere Gewinde passte ein Messingring, der auf den äusseren Glaszylinder von 96 mm Länge, 3 mm Wandstärke und 45·0 mm Innendurchmesser aufgekittet war. Dieser Aussenzylinder trug an seinem anderen Ende ebenfalls einen solchen Messingring, auf den eine Kappe, zur Befestigung der Deckscheibe des Zylinders, aufschraubbar war. Diese Deckscheibe von 50 mm Durchmesser und 2 mm Stärke hatte 2 mm vom Rande eine Durchbohrung von 3·5 mm Durchmesser als Beobachtungsfenster. Die Deckscheibe des Zylinders am Lagerteil hatte ausser dieser Durchbohrung in der Mitte die 9 mm-Durchbohrung zur Durchführung der Achse. Zur Abdichtung dieser Durchbohrung und zur Verhütung des Schleifens von Glas auf Glas befand sich zwischen der Deckscheibe und dem inneren Zylinder eine 2 mm starke Vulkanfiberscheibe. Die Befestigung der Deckscheibe wurde durch Anziehen des Zylinderringes im Gewinde des Lagerteiles erreicht. Der äussere Glaszylinder befand sich in einem Messingzylinder von 60 mm Durchmesser und 1 mm Wandstärke mit Zu- und Abfluss-Schlauchansätzen als Kühl- bzw. Heizmantel. Einerseits war er auf das äussere Gewinde des Lagerteiles aufgeschraubt, andererseits eng über die Befestigungskappe geschoben und durch eine eigene Kappe mit Gummidichtungsring befestigt und abgedichtet. Die beiderseitigen Beobachtungsfenster von 3·5 mm Durchmesser, die die Beobachtung eines Abschnittes des Flüssigkeitsringes zwischen den beiden Zylindern senkrecht zur Strömungsrichtung gestatteten, wurden durch 1 mm starke Scheibchen aus spannungsfreiem Glase verschlossen, die durch Spannfederchen leicht angedrückt und mit Verschlusslack äusserlich abgedichtet wurden. Das Lager hatte natürlich eine entsprechende Durchbohrung. Die Deckscheiben des Aussenzylinders wurden nicht als Beobachtungsfenster benutzt, weil sie so nahe am Rand durch Spannungen stets starke störende Doppelbrechung zeigten. Die Schichtdicke der Flüssigkeiten in der Apparatur betrug 100·0 mm. Durch die Bauart der Apparatur war es ermöglicht, sie nach jedem Versuch auseinander zu nehmen und sorgfältig zu reinigen. Die Metallteile wurden erst den fertigen Glasteilen entsprechend zugepasst und zum Schutze vor chemischen Einflüssen vernickelt. Die Umdrehungen des inneren Zylinders betrugen: 3500, 5000 bzw. 6000 in der Minute.

Die Kühl- bzw. Heizvorrichtung war so angeordnet, dass mittels

einer von einem kleinen Motor betriebenen Zahnradpumpe durch den Mantel der Apparatur Wasser von bestimmter Temperatur gepumpt wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit war sehr gross, der Ablauf führte wieder zum Vorratsgefäss; das Wasser im Mantel besass die im Vorratsgefäss gemessene Temperatur, wie durch Zwischenschaltung je eines Thermometers unmittelbar am Zu- und am Ablauf des Mantels festgestellt wurde. Das Vorratsgefäss konnte geheizt bzw. gekühlt werden, durch ständiges kräftiges Rühren war für überall gleiche Temperatur gesorgt. Die Messung der Temperatur zwischen den Zylindern bereitete einige Schwierigkeiten, da beim Bau der Apparatur nicht mit der Notwendigkeit genauester Temperaturmessung gerechnet worden war. Der enge Zwischenraum der beiden Zylinder gestattete nur ein Thermometergefäss von 2 mm Durchmesser. Trotz einer Gefässlänge von 10 mm waren aber die Steigdifferenzen in der Kapillare, auch mit einem Mikroskop abgelesen, für genauere Messungen zu gering. Es blieb die Möglichkeit des Einbaues eines Thermoelementes. Folgende Anordnung wurde gewählt: Ein von Gangart möglichst freies Stück Kupferkies wurde zu einem Stift geschliffen, dessen eines Ende 1·8 mm Durchmesser hatte. Das andere Ende blieb etwas dicker. Leider gelang es nur, einen Stift von etwa 25 mm Länge herzustellen. Ein zweiter Stift hatte dieselbe Länge und den ungefähr gleichen Durchmesser. An beiden Enden beider Kupferkiesstifte wurde 0·2 mm dicker Kupferdraht befestigt. Da nur je ein Ende der Stifte als Lötstelle arbeiten durfte, wurde in der Mitte jedes Stiftes eine Glimmerplatte angebracht, die einmal die Wärmestrahlung verhüten sollte und gleichzeitig als isolierende Haltevorrichtung für die Kupferdrähtchen diente, die hier mit dickerem Kupferdraht als Stromleiter verbunden waren. Das gegen Erwärmung zu schützende Ende der Stifte wurde ausserdem mit einem dicken Asbestmantel umhüllt. Trotzdem konnte nicht verhindert werden, dass sich auch diese beiden Enden langsam infolge der Wärmeleitung durch den Kupferkies erwärmten. Immerhin liess sich so einwandfrei feststellen, dass die Flüssigkeit zwischen den Zylindern dieselbe Temperatur hatte wie das Wasser im Mantel und dass sich die Flüssigkeit in wenigen Sekunden auf die höhere oder tiefere Temperatur des Wassers im Mantel erwärmte oder abkühlte. Das liess schon die nur 1 mm dicke metallene Trennungswand (diese Versuche wurden ausschliesslich mit der Metallapparatur ausgeführt) erwarten. Das Auftreten einer Schliere unmittelbar nach Zuführung des wenig anders temperierten Wassers und sofortiges Verschwinden zeigte auch optisch den sofortigen Temperaturausgleich an.

Optische Versuchsanordnung.

Die Beobachtung eines schmalen Abschnittes des Flüssigkeitsringes zwischen den beiden Zylindern senkrecht zur Strömungsrichtung und der verhältnismässig geringe Gangunterschied gestattete nur den Strahlengang parallelen Lichtes (Fig. 2).

Als Lichtquelle L stand eine Nitraprojektionslampe zur Verfügung. Die Kollimatorlinse L_1 diente als Sammellinse, das von ihr im 4 cm entfernten Brennpunkte erzeugte Bild der Lichtquelle wurde durch die verstellbare Spaltblende B_1 abgeblendet. Durch die Sammellinse L_2 (f: 8 cm) wurde das Licht möglichst parallel gemacht und ging dann

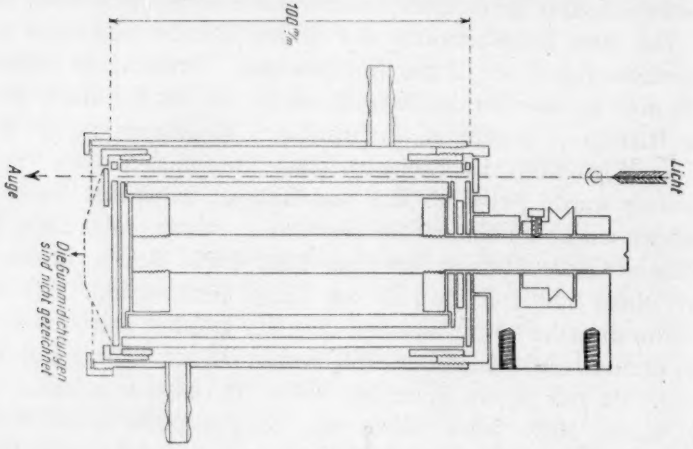


Fig. 2.

durch den Polarisator N_1. Sowohl Polarisator als auch Analysator waren Kalkspatprismen nach Glan-Thompson mit geraden Endflächen, die eine möglichst vollständige Verdunkelung bei gekreuzter Stellung gaben. Hinter dem Polarisator wurde gegebenenfalls das zentrisch-drehbare Gipsplättchen G eingeschaltet. Die Irisblende B_2 gestattete nur einem dem Beobachtungsfenster entsprechenden Lichtbündel den Durchtritt. Nun folgte die auf besonderem Grundbrette befestigte Apparatur A. Durch die von der optischen Bank unabhängige Haltevorrichtung war die bei der Glasapparatur jedesmal notwendige Einrichtung in den Strahlengang erleichtert (kleine Abweichungen von der zur Achse parallelen Gegenüberlage der Beobachtungsfenster durch Verschiebung der vorderen Deckscheibe beim Anziehen der Befestigungskappe liessen sich nicht vermeiden) und die Erschütterung auf ein Minimum beschränkt. (Motor und Stromschalter befanden sich auf einem

besonderen Tisch.) Die Irisblende B_3 sorgte wieder für nur dem Beobachtungsfenster entsprechenden Lichtdurchtritt. An die folgende Stelle konnten gegebenfalls ein Babinet-Quarzkeilkompensator K oder ein Halbschattensystem H geschaltet werden. Die Stellung der Beobachtungslinse L_3 (f: 8 cm) zum Analysator N_2 war zur Erreichung eines möglichst grossen und scharfen Gesichtsfeldes bei gleichzeitiger Einstellung auf das Halbschattensystem oder das Kreuz des Kompensators bedingt und wegen des spannungsfreien Glases der Linse einwandfrei zulässig.

Die Messung des Gangunterschiedes der auftretenden Doppelbrechung mit Hilfe eines Babinetschen Kompensators konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}002\,\lambda$ erfolgen.

Das Halbschattensystem entsprach der von R. Leiser[1]) angegebenen Anordnung. Zwei 8 mm breite, 50 mm lange und 0·1 mm dicke ausgesucht spannungsfreie Glasstreifen wurden gedehnt und dadurch schwach doppelbrechend gemacht. Der eine Streifen bedeckte das ganze, der andere zum ersten senkrechte bedeckte nur die eine Hälfte des Gesichtsfeldes. Der vom zweiten Streifen verursachte Gangunterschied war dem des ersten entgegengesetzt und doppelt so gross, so dass beide Hälften des Gesichtsfeldes den gleichen, aber entgegengesetzten Gangunterschied hatten und gleich hell erschienen. Geringste Änderung des Gangunterschiedes verstärkte den der einen Hälfte und schwächte den der anderen, so dass die Helligkeit ungleich wurde. Bei klaren, hellen Flüssigkeiten liess sich unter günstigen Umständen bei 10 cm Dicke der untersuchten Flüssigkeitsschicht noch ein Gangunterschied von maximal $0{\cdot}00002\,\lambda$ beobachten.

Die untersuchten Flüssigkeiten.

Sämtliche zu den Untersuchungen gebrauchte Substanzen, bei denen keine besonderen Angaben gemacht sind, waren von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Anilin und Phenol wurden nach Vakuumdestillation sofort verwandt, Äthylenglykol durch fraktioniertes Destillieren wasserfrei hergestellt und ebenfalls alsbald nach Vakuumdestillation untersucht. Glycerin war durch Eindampfen bei 160° und nachfolgender Hochvakuumdestillation als äusserst viskose Flüssigkeit gewonnen.

Gärungsmilchsäure stand in zwei verschiedenen Präparaten mit dem spezifischen Gewicht 1·21 zur Verfügung. Durch Titration

[1]) Abhandlung d. d. Bunsenges. Nr. 4, S. 14.

konnte kein deutlicher Unterschied festgestellt werden, wohl aber war die ältere Lösung nach dem zur Titration notwendigen Verdünnen stärker getrübt als die frischere bei gleicher Konzentration. Nach längerem Stehen der verdünnten Lösungen glich sich dieser Trübungsunterschied, wahrscheinlich infolge Rückbildung der löslichen Milchsäure aus den Anhydriden, etwas aus, in beiden wurde die Trübung schwächer, und zwar schneller in der Lösung der älteren Milchsäure als in der anderen.

Ölsäure war in fünf durch ihren Reinigungsgang unterschiedenen Präparaten vorhanden: Die käufliche farb- und geruchlose „Ölsäure Kahlbaum"; durch zweimalige Hochvakuumdestillation von technischer Ölsäure wurde ein zweites gelblich gefärbtes Präparat gewonnen; das dritte auf dem Wege über das Natrium- und das Bleisalz der Ölsäure nach Gottlieb [1]) gereinigt; das vierte Präparat war durch eine Methode der fraktionierten Kristallisation gewonnen; Präparat V wurde durch dreimaliges Umkristallisieren von Präparat IV erhalten [2]).

Gewinnung des Präparat III. Technische Ölsäure wurde in Mengen von etwa 50 g möglichst schnell, damit eine Zersetzung, Oxydation oder Umlagerung während langer Erhitzung möglichst vermieden wurde, im Hochvakuum destilliert ($Kp_{0\text{-}25}$: 167°) [3]). Dieses Destillat diente als Ausgangsmaterial und wurde in Portionen zu 50 g mit 400 g absolutem Alkohol und 50 g frisch geglühtem Natriumkarbonat 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde sofort mit 50 ccm Wasser versetzt und schnell durch ein Faltenfilter filtriert, da sich andernfalls das Natriumoleat schon nach geringer Abkühlung ausschied und einen zusammenbackenden Niederschlag bildete. Beim Abkühlen während einiger Stunden im Eisschrank schied sich das Natriumoleat aus — das heisst die Lösung erstarrte — konnte aber gut abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen werden. Von einer Fällung des Bleisalzes gleich in der Reaktionslösung, wie sie Gottlieb vornahm, wurde abgesehen. Eine Fällung in der Wärme führte zu zusammenbackendem Bleisalz. Aber auch bei Anwendung von mehr Alkohol oder mehr Wasser vor dem Filtrieren und Fällung nach Abkühlung wurde ein solches nicht auszuwaschendes Produkt erhalten. In der Lösung waren stets Reste freier Ölsäuren vorhanden, die auch nach längerem Kochen nicht verschwanden, sie waren wahrscheinlich die Ursache der schlechten Fällung. Das ausgewaschene Natriumoleat wurde daher in 300 g etwa 60%igem Alkohol unter gelindem Erwärmen wieder gelöst und die Lösung in Eiswasser ohne umzurühren abgekühlt. Wenn das Umrühren vermieden und nicht zu lange gewartet wurde, blieb das Natriumoleat in Lösung, diese zeigte nur Schlierenbildung, ähnlich den geringprozentigen wässerigen Lösungen. Mittels Bleiacetatlösung

[1]) Lieb. Ann. **57**, 45 (1846).

[2]) Herrn Professor Max Bergmann, Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden, ist für seine überaus freundliche Hilfe bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen besonders zu danken!

[3]) Die Gummistopfen müssen am unteren Ende durch Erhitzen im Vakuum auf 155° entvulkanisiert werden, da sich sonst bei der Temperatur Schwefel ausscheidet und mit Ölsäure Verbindungen eingeht.

wurde nun unter stetem Kühlen und kräftigem Rühren das Bleioleat gefällt. Nach längerem Stehen im Eisschrank, meist über Nacht, wurde das Bleioleat schnell abgesaugt, mit Alkohol, zuletzt absolutem, ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das Salz muss rein weiss bleiben. Es wurde mit viel Äther extrahiert, die meist milchige Ätherlösung durch ein Tierkohlefilter filtriert, sie musste nunmehr klar und farblos sein. Das Bleioleat wurde in seiner ätherischen Lösung mit etwa 1 norm. Schwefelsäure zersetzt und mit viel Wasser die Schwefelsäure restlos ausgewaschen. Die Ätherlösung der freien Ölsäure wurde mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die Verdampfung des Äthers geschah stets bei Zimmertemperatur im Vakuum, zuletzt im Hochvakuum. Die Ausbeute betrug etwa 20%. Das Produkt war farb- und geruchlos.

Präparat IV. Es wurde beobachtet, dass aus einer Lösung der Ölsäure in Äther bei $-12°$ ein bei etwa 25° schmelzendes Produkt auskristallisierte. Es wurde also eine grössere Menge reiner Ölsäure mit dem etwa doppelten Volumen Äther gemischt und in Äther-Kohlensäurekältemischung ein Teil der Ölsäure auskristallisiert. Diese Anteile lösten sich wieder sehr schnell, darum musste die zum Absaugen dienende Nutsche ebenfalls tief — mit Äther-Kohlensäuremischung — abgekühlt werden. Nach dem Absaugen jedes Kristallisationsanteiles wurde stets das Filter erneuert, um die einmal abgeschiedenen Fraktionen nicht wieder in die Lösung zu bringen. Dieses Verfahren der teilweisen Auskristallisation ist mit jeder Portion Ölsäure-Ätherlösung noch zweimal wiederholt worden, und erst das vierte und fünfte Kristallisationsprodukt, nachdem es mehrmals mit gekühltem Äther ausgewaschen, wurde gesondert aufbewahrt. Diese Reinigungsmethode wurde mit den gesammelten Anteilen wiederholt. Die letzten Anteile wurden in Äther aufgenommen, die Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther im Vakuum verdampft. Auch diese Ölsäure war farb- und geruchlos. Die Verluste waren naturgemäss bei dieser Methode besonders gross, und die Ausbeute betrug nur etwa 10%.

Andere Reinigungsversuche, z. B. Filtration mit Adsorptionskohle, mehrmalige fraktionierte Vakuumdestillation, Abschleudern mit gefälltem und geglühtem Bariumsulfat usw. hatten nicht den mit den vorstehend beschriebenen Methoden erreichten Erfolg.

Von Triolein gelangten zwei Präparate zur Untersuchung. Das käufliche Produkt, das in der technisch üblichen Darstellung durch gemeinsames Erhitzen von Ölsäure und Glycerin gewonnen wurde, war gelbrot gefärbt. Das andere, von hellgelber Farbe, war durch eine Darstellungsmethode erhalten, die höhere Temperaturen vermied, angesichts der Gefahren der Verunreinigung, die hier ebenso drohten wie bei der Ölsäure.

50 g im Hochvakuum destillierte Ölsäure wurde mit 50 g über Leinöl destilliertem Thionylchlorid eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Dazu diente ein etwa 100 ccm fassender Claisenkolben, der von mit Staniol umwickelten Korkstopfen verschlossen war. Über das Destillierrohr war ein Kühlermantel gezogen, vor dem bereits der für die späteren Vorlagen passende Gummistopfen sass. Ein Chlorcalciumrohr bildete den Verschluss des Destillierrohres. Der Kolben wurde so befestigt, dass das Destillierrohr schräg nach oben zeigte. Das Reaktionsprodukt färbte sich dunkel und die Schwefeldioxyd- und Salzsäureentwicklung war während der ersten Zeit sehr stark. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Korkstopfen durch Gummistopfen mit Kapillare bzw. mit Thermometer ersetzt, der Kühlermantel abgenommen und nach sorgfältiger

Trocknung des Destillierrohres ein Destillierkolben als Vorlage aufgeschoben. Das überschüssige Thionylchlorid verdampfte im Vakuum, wobei zwischen Vorlage und Pumpe und vor die Kapillare Chlorcalciumröhren zur Vermeidung des Eindringens feuchter Luft gelegt wurden. Das gewonnene Ölsäurechlorid wurde sofort aus demselben Kolben im Hochvakuum ($Kp_{0\cdot25}$: 146°) destilliert (zwischen Vorlage und Pumpe Kühlung durch flüssige Luft). 4·6 g getrocknetes, im Hochvakuum destilliertes Glycerin wurde in eine geeignete Flasche schnell eingewogen und sofort 45·0 g Ölsäurechlorid und 20 g mittels Destillation über Phosphorpentoxyd getrocknetes Chloroform hinzugegeben. Diese Mischung wurde in einer Kältemischung abgekühlt und langsam in kleinen Teilen unter stetem Kühlen und kräftigem Schütteln 15·0 g Pyridin zugegeben. Dabei wurde der Stopfen des Reaktionsgefässes nur möglichst kurze Zeit abgenommen, um Feuchtigkeitszutritt zu beschränken. Das Pyridin war durch vierstündiges Kochen unter Rückfluss im Luftbad mit stückigem Bariumoxyd und sofortigem Abdestillieren getrocknet worden. Das Reaktionsprodukt blieb nach längerem Schütteln und Kühlen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde es mit reichlich Äther aufgenommen, das Pyridinhydrochlorid und Pyridin mit etwa 0·5 norm. Schwefelsäure entfernt und mit viel Wasser unter vorsichtigem Umschwenken, da sich sehr leicht schwer absetzende Emulsionen bilden, gewaschen. Die Ätherlösung wurde durch ein Tierkohlefilter filtriert, mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei Zimmertemperatur im Vakuum, zuletzt im Hochvakuum verdampft.

Versuche über die Doppelbrechung beim Strömen.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht. Die Stoffe sind nach ihrer spezifischen Zähigkeit, die mit ausreichender Genauigkeit an den verwendeten Präparaten bestimmt wurde, geordnet.

Die gegenüber den in der Literatur angegebenen höheren Werten bei Heptan und Decan sind darauf zurückzuführen, dass die verwandten Substanzen nicht frei von höher siedenden Anteilen waren. Der niedrigere Wert bei Nonylsäure ist nicht zu erklären, spezifisches Gewicht, Schmelz- und Siedepunkt gleichen den in der Literatur angegebenen Werten.

Die verschiedenen Qualitäten Milchsäure, Ölsäure und Triolein zeigten unter sich keine messbaren Zähigkeitsunterschiede.

Die Doppelbrechung trat nach den älteren Versuchen erwartungsgemäss in 0·4%iger Gelatinelösung in Wasser, 1·3%iger Kirschgummilösung in Wasser, 50%iger Kanadabalsamlösung in Cymol, in Olivenöl und Ricinusöl auf. Ausserdem zeigten neben einer Esterlösung eines polymerisierten Divinylderivates[1]) und gewöhnlichem Paraffinöl auch reine Ölsäure, Triolein und Milchsäure deutliche Doppelbrechung.

---

[1]) Der Firma Röhm & Haas, Darmstadt, sei für die Überlassung des Präparats an dieser Stelle gedankt.

Tabelle 1.

Substanz	Spezifische Zähigkeit $\varkappa_{20}$	Doppelbrechung zeigen
Heptan	43	○
Benzin	43	○
Wasser	60	○
Decan	67	○
Gelatinelösung, 0·4% in Wasser	67	+
Äthylalkohol	85	○
Stearinsäure, 20% in Pyridin	92	○
Stearinsäure, 1% in Alkohol	94	○
Terpentinöl	111	○
Petroleum	145	○
Phenol bei 46°	203	○
Hexadecylen	236	○
Anilin	248	○
Milchsäure	250	+
Nonylsäure	485	○
Undecylensäure bei 26°	576	○
Triacetin	930	○
Kirschgummilösung, 1·3% in Wasser	980	+
Äthylenglykol	1000	○
Ölsäure	2210	+
Triolein	4600	+
Olivenöl	4770	++
Paraffinöl	7900	+
Kanadabalsamlösung, 50% in Cymol	18800	++
Milchsaures Kalium	38400	○
Rizinusöl	51500	++
Glycerin	56200	○
Polymerisiertes Divinylderivat	323000	++

Die mit ++ bezeichneten Substanzen zeigen relativ stärkere Doppelbrechung als die mit + bezeichneten.

Wasser und Anilin wurden auch während Kühlung mit Eiswasser, Alkohol, Glycerin, Heptan, Decan und Benzin während Kühlung mit Kältemischung (— 15°), Glycerin bei starker Kühlung untersucht. (Hierbei wurde zwar nicht mehr Strömung, wohl aber starker Zug erreicht.) Dennoch konnte bei Anwendung der höchsten Umdrehungsgeschwindigkeit des rotierenden Zylinders und Beobachtung mit dem Halbschattensystem keine Spur von Doppelbrechung festgestellt werden.

Die zwei im Alter verschiedenen Milchsäuren unterschieden sich erheblich bei der optischen Untersuchung. Die ältere zeigte eine deutlich erkennbare Doppelbrechung, bei der zweiten bedurfte es des Halbschattensystems, um eine Spur Doppelbrechung festzustellen.

Ebenso ergab sich bei den fünf Präparaten Ölsäure, deren Reinigungsgang sich voneinander unterschied, ein verschiedener Wert der Doppelbrechung. In Tabelle 2 sind diese Werte, die durch Messung mit dem Babinetschen Quarzkeilkompensator ermittelt wurden, einander gegenüber gestellt. Der Gangunterschied des ausserordentlichen vom ordentlichen Strahl ist in λ, bezogen auf die Wellenlänge des Natriumlichtes, bei 10 cm Schichtdicke angegeben.

Tabelle 2.

Ölsäure	λ
Im Hochvakuum destilliert	0·055
Ölsäure „Kahlbaum“	0·039
Über Natrium- und Bleisalz gereinigt .	0·034
Zweimal fraktioniert kristallisiert . .	0·021
Dreimal „ „ . .	0·016

Es ist also eine deutliche Verringerung der Doppelbrechung durch die angewandten Reinigungsmethoden erreicht worden, zum völligen Verschwinden dagegen konnte die Erscheinung nicht gebracht werden.

Ein Unterschied in der Stärke der Doppelbrechung zeigte sich auch bei den beiden durch verschiedene Methoden dargestellten Proben von Triolein. Das durch Erhitzen von Ölsäure und Glycerin gewonnene Triolein wies einen Gangunterschied von 0·057 λ auf, während das durch die beschriebene Darstellungsmethode erhaltene nur einen Gangunterschied von 0·039 λ zeigte.

Doppelbrechung bei Erwärmung und Abkühlung.

De Metz[1]) hatte eine — wahrscheinlich der Viskosität proportionale — Abnahme des Gangunterschiedes bei Erwärmung der untersuchten Flüssigkeiten festgestellt. Die Erscheinung verschwand meist bei 40—50°. Eine stetige Verminderung der Doppelbrechung bei Steigerung der Temperatur konnte durch die eigenen Versuche bestätigt werden. Bei tieferen Temperaturen bleibt die Erscheinung in den Ölen auch noch kurze Zeit, Sekunden, nach Stillstand des be-

[1]) Loc. cit.

wegten Zylinders bestehen, klingt also langsam ab. Mit steigender Temperatur geschieht dieses Abklingen nach Aufhören der Strömung immer schneller. Dann beginnt auch merklich der Wert der Doppelbrechung abzunehmen, um bei bestimmten, für die einzelnen Flüssigkeiten charakteristischen Temperaturen — innerhalb weniger Grade — vollständig zu verschwinden.

Beim Abkühlen tritt die Doppelbrechung wieder auf. Aber meist besteht eine erhebliche Differenz zwischen der Übergangstemperatur beim Anwärmen und beim Abkühlen und zwar stets in dem Sinne, dass die Übergangstemperatur beim Anwärmen höher lag als bei der Abkühlung.

Die Beobachtung der Doppelbrechung geschah bei diesen Versuchen mit dem Gipsplättchen Rot I. Ordnung.

Diese Untersuchungen wurden häufig durch eindringende Luft, optische Störungen usw. erschwert oder unmöglich gemacht. Da sie nur mit der Metallapparatur durchgeführt werden konnten, gelang es z. B. nicht, diese Versuche mit Ölsäure wegen ihrer Neigung, sich sehr bald zu trüben, durchzuführen.

Olivenöl zeigte beim Erwärmen die Übergangstemperatur zwischen 65 und 67°, nach weiterer Steigerung der Temperatur um einige Grade und darauffolgendem langsamen Abkühlen das Wiederauftreten der Doppelbrechung erst bei 55, 50, einige Male erst bei 47°.

Ähnlich waren die Ergebnisse beim Rizinusöl: Die Übergangstemperatur beim Erwärmen war 70—71°, beim Abkühlen zwischen 64 und 69°. Rizinusöl anderer Herkunft zeigte dagegen höhere Temperaturen, und zwar 88 bis 93° bzw. 84 bis 86°.

Triolein wies ebenfalls diese, einer Unterkühlung bei Kristallisationen entsprechende Erscheinung auf. Hier waren die Übergangstemperaturen 77 bzw. 69°.

Auch die 0·4% ige Gelatinelösung in Wasser zeigte eine Differenz der Übergangstemperaturen, und zwar bei 37 bzw. 32°. Bei der Gelatinelösung war die Erscheinung, dass die Doppelbrechung erst bei relativ tieferer Temperatur den vorherigen Wert annahm, besonders deutlich, d. h. die wieder auf 20° abgekühlte Lösung zeigte einen wesentlich geringeren Gangunterschied als vor dem Erwärmen bei 20°, und es dauerte einige Zeit, bis der ursprüngliche Wert ungefähr wieder erreicht wurde. Die angewandte Lösung war einige Tage alt. Eine frisch hergestellte, zum Lösen der Gelatine erwärmte und dann abgekühlte 0·4% ige Gelatinelösung zeigte erst nach einigen Stunden Doppelbrechung. Die Übergangstemperatur lag bei 37°, aber beim

Abkühlen trat die Doppelbrechung nicht wieder auf. Bei 30 und 25° wurde je 10 Minuten mit der Beobachtung gewartet, erst bei 20° nach halbstündiger Wartezeit zeigte sich wieder eine sehr geringe Doppelbrechung, die langsam den ursprünglichen Wert erreichte[1].

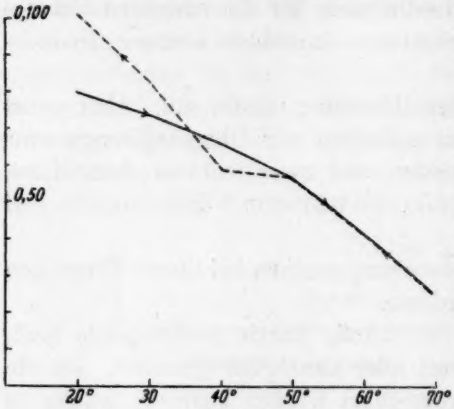


Fig. 3.

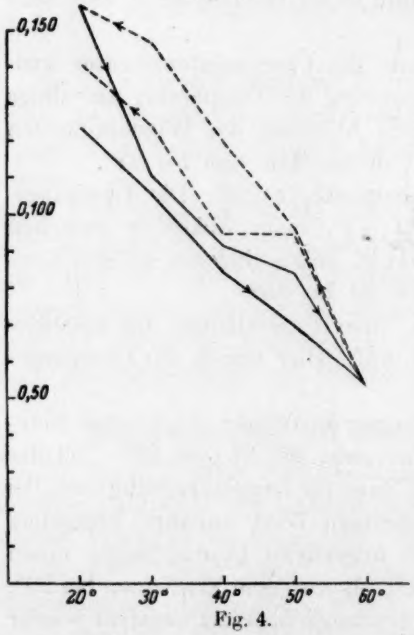


Fig. 4.

Bei der Kanadabalsamlösung in Cymol war die Feststellung der Übergangstemperaturen in der üblichen Weise wegen der dunklen Eigenfarbe und starken Lichtabsorption nicht möglich. Auch störten die bei höherer Temperatur zahlreich auftretenden Bläschen die Beobachtung derart, dass auf weitere Erwärmung verzichtet werden musste. Es gelangen aber Messungen mit dem Quarzkeilkompensator, da die Aufhellung des Gesichtsfeldes durch den Quarzkeil die Beobachtung und Kompensation des schwarzen Interferenzstreifens ermöglichte. Die nachstehende graphische Darstellung zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Die Werte der angegebenen Gangunterschiede in λ beziehen sich hier auf eine Schichtdicke von 6·5 cm (Metallapparatur). Die beim Anwärmen gefundenen Werte sind miteinander durch ausgezogene Linien, die beim Abkühlen durch gestrichelte verbunden. Es zeigt sich im Gegensatz zu den Beobachtungen bei Gelatinelösung,

[1] Diese Versuche stehen in naher Beziehung zu den von Arisz [Kolloidchem. Beih. 7, 1 (1915)] beschriebenen und verlangen eine Diskussion in dieser Hinsicht. Es wird in einiger Zeit auf diese wichtigen Zusammenhänge an der Hand entsprechenden Versuchsmaterials zurückgekommen werden.

dass die Doppelbrechung der Kanadabalsamlösung nach dem Anwärmen bei 20° einen grösseren Wert erreicht als vorher bei 20°. Eine durch Schütteln bei Zimmertemperatur frisch hergestellte Lösung gibt einen sehr geringen Gangunterschied, nach dem Anwärmen und langsamen Abkühlen wird er erheblich grösser. Ausserdem zeigen die Kurven noch, dass der Wert des Gangunterschiedes beim Abkühlen zwischen 50 und 40° ungefähr der gleiche bleibt. In der ersten Kurve, die einen Versuch darstellt, bei dem Anwärmen und Abkühlen wiederholt wurde, vergrössert sich der Gangunterschied beim ersten Abkühlen zwischen diesen Temperaturen erheblich und auch der Wert bei 20° liegt höher als der Wert nach dem zweiten Abkühlen auf 20°.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt. Übergangstemperatur J bezeichnet die Temperatur des Übergangs in den isotropen Zustand beim Anwärmen, Übergangstemperatur A die des Übergangs in den anisotropen beim Abkühlen.

Tabelle 3.

Substanz	Übergangstemperatur J in Grad	Übergangstemperatur A in Grad
Olivenöl . . .	65—67	47—55
Rizinusöl I . . .	70—71	64—69
Rizinusöl II . .	88—93	84—86
Triolein	77	69
Gelatinelösung .	37	(32)

Verhalten der Flüssigkeiten im Ultramikroskop.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Aus der Tabelle ist die Parallelität des Auftretens von Doppelbrechung und Tyndallphänomen deutlich ersichtlich. Die scheinbare Ausnahme bei Petroleum erklärt sich durch Fluoreszenz. Der wahre Tyndallkegel wird ein erheblich schwächerer sein. Auch beim Paraffinöl ist eine solche Überlagerung anzunehmen. Bemerkenswert ist der schon qualitativ beobachtete Unterschied in der Stärke des Tyndallkegels bei gereinigten Ölsäuren und der im Hochvakuum destillierten, parallel der Doppelbrechung.

Tabelle 4.

Substanz	Teilchen	Tyndallkegel	Doppelbrechung
Heptan	keine	kein	○
Benzin	„	„	○
Decan	„	„	○
Äthylalkohol	äusserst wenige	„	○
Wasser	„ „	„	○
Glycerin	sehr wenige	„	○
Stearinsäure, 1% in Alkohol	viele	„	○
Äthylenglykol	sehr wenige	äusserst schwach	○
Stearinsäure, 20% in Pyridin	viele	„ „	○
Anilin	äusserst wenige	schwach	○
Terpentinöl	wenige	„	○
Triacetin	„	„	○
Undecylensäure	viele	„	○
Nonylsäure	äusserst wenige	sichtbar	○
Milchsaures Kalium	wenige	„	○
Milchsäure	„	„	+
Ölsäure fraktioniert kristallisiert	„	„	+
Olivenöl	„	deutlich	++
Ölsäure über *S* gereinigt	viele	„	+
Rizinusöl	„	„	++
Kirschgummilösung, 1·3% in Wasser	sehr viele	„	+
Polym. Divinylderivat	„ „	„	++
Petroleum	äusserst wenige	„	○
Paraffinöl	sehr wenige	sehr deutlich	+
Triolein	wenige	„ „	+
Ölsäure Hochvakuum destilliert	viele	„ „	++
Gelatinelösung, 0·4% in Wasser	sehr viele	„ „	+
Kanadabalsamlösung, 50% in Cymol	„ „	„ „	++

Die vorstehende Untersuchung ist im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Dahlem, auf Anregung von Herrn Prof. R. O. Herzog ausgeführt worden.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.